

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciência dos Materiais

Produção de Fibras de Hidroxiapatite por Electrofição

Por

Patrícia Queimado Franco

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de
Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia

Orientador: Professor Doutor João Paulo Borges

Co – Orientador: Professor Doutor Jorge Carvalho Silva

Lisboa, 2009

Agradecimentos

Este ano foi particularmente difícil, para poder realizar esta tese e me poder graduar como Mestre tive de conciliar o estágio com o trabalho extra faculdade. E esta tarefa só foi possível com ajuda de todas as pessoas que me rodearam e a quem gostava de agradecer:

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor João Paulo Borges e Professor Doutor Jorge Silva pela orientação, respeito pelas minhas ideias, confiança, compreensão e ensinamentos durante todo o estágio e que muito contribuíram para este. Agradeço também as pessoas que trabalham comigo no laboratório de materiais poliméricos e mesomorfos: o Doutor Luís Pinto, o Engenheiro Hugo Lisboa, o Engenheiro João Canejo, o Doutor Sudarshan Kundu, o Doutor Pedro Almeida, a Engenheira Ana Boto e a Técnica Augusta Azeitão um muito obrigado.

Quero reconhecer o apoio do Doutor Pedro Vidinha na construção de alvos para a electrofiação. Agradeço, às Professoras Doutoras Margarida Lima e Regina Monteiro pela disponibilização do equipamento do seu laboratório, bem como ao Professor Doutor Hugo Águas pelo acompanhamento na fase de caracterização das membranas e ainda ao Professor Doutor Rui Silva pelo tempo dispendido, à Engenheira Susana Gomes obrigado por tudo.

Obrigado ao Professor Doutor João Sotomayor e à Professora Doutora Ana Ramos pela disponibilidade em ceder livre acesso aos seus respectivos laboratórios e equipamentos.

À minha família agradeço toda dedicação e empenho para a concretização deste projecto e do meu percurso académico em geral. Em especial destaco os meus Pais pelo esforço e afecto mesmo nos dias mais conturbados, irmãs e sobrinhos e aos restantes membros da minha família que me ajudaram. Aos meus amigos, agradeço a amizade e ajuda nestes muitos anos, especialmente no último. Para o fim, fica o agradecimento à pessoa que mais me tem apoiado, dedicado afecto e ajudado nestes últimos tempos, o meu namorado Luís Bexiga, agradeço também a sua mãe por tudo o que fez por mim neste ultimo ano. Agradeço a todos que directa ou indirectamente contribuíram, melhoraram e tiveram presentes em todas as fases deste processo desde a colaboração ao apoio emocional. UM MUITO OBRIGADO.

Sumário

Um novo método pelo qual são amplamente fabricadas fibras cerâmicas é a combinação de duas técnicas, a electrofiação e sol-gel. A electrofiação é um processo pelo qual é possível produzir a partir de uma solução e por acção de campos eléctricos, fibras em contínuo com elevada relação superfície/volume. A técnica de sol-gel é muito usada para preparar nanopartículas de cerâmica. Esta técnica tem a vantagem de ser versátil.

Neste trabalho pretendeu-se utilizar a combinação das técnicas de electrofiação e sol-gel, para a obtenção de micro e nanofibras de hidroxiapatite (HAp). As fibras obtidas resultaram da electrofiação da mistura de um sistema sol-gel, em que os precursores foram o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e pentóxido de fósforo (P_2O_5), com uma solução polimérica de polivinilpirrolidona (PVP). Foram estudadas as soluções precursoras poliméricas com concentrações de 10%, 15% e 18% nos diversos solventes (etanol, misturas binárias etanol-água e água), bem como o sistema sol-gel e as soluções finais (precursoras da electrofiação). A caracterização destas soluções foi efectuada medindo a densidade, tensão superficial, condutividade e viscosidade, para uma melhor compreensão de como a variação destes parâmetros influenciam o processo de electrofiação. O passo seguinte à obtenção das fibras, foi a sinterização das mesmas a 500°C, 600°C e 700°C com o objectivo de se produzir fibras de HAp cristalinas. Após o tratamento térmico, as fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, cristalinidade (tamanho de cristalito) e grupos químicos característicos. O sistema contendo 18%PVP em solução aquosa+sol (18Ef) mostrou-se o mais adequado para a produção de fibras, que após sinterização, apresentam diâmetros médios entre 90 e 121nm. Pela análise de difracção de raios-X (DRX) verificou-se que as fibras obtidas a 600°C e a 700°C são constituídas por HAp, com vestígios de contaminação por óxido de cálcio (CaO) e β -TCP (β -fosfato tricálcico). Pela observação por microscopia electrónica de varrimento (MEV) conclui-se que o solvente tem influência na distribuição de tamanhos das fibras, e a concentração inicial do polímero desempenha um papel fundamental na morfologia da própria fibra. A análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR), após sinterização das fibras, permitiu concluir tratar-se de HAp do tipo B. As fibras de HAp produzidas tem potencial para a utilização biotecnológica (por ex. membranas de permuta iónica) ou biomédica (por ex. matriz de crescimento de células ósseas).

Abstract

A new method by which fibers ceramic are widely manufactured is a combination of two techniques, the electrospinning and sol - gel. The electrospinning is a technique by which fibers with a high surface/volume ratio has produced continuously from a solution and using a electric field. The technique sol - gel is widely used to prepare ceramic nanoparticles. This technique has the advantage of being versatile.

This work was to use a combination of electrospinning and sol-gel techniques in order to obtain micro and nanofibers of hydroxyapatite (HAp). The fibers resulted from electrospinning one mixture of a sol - gel system (the precursors were calcium nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and phosphorus pentoxide (P_2O_5)) with a polymer solution of polyvinylpyrrolidone (PVP). We studied the polymeric precursor solutions with concentrations of 10%, 15% and 18% in various solvents (ethanol, binary mixtures ethanol - water and water), the sol - gel system and the final solutions which gave rise to the fibers. The characterization of these solutions was made by measuring the density, surface tension, conductivity and viscosity, for a better understanding of how those parameters influence the electrospinning (quality and the size of the fibers). The next step was heat-treatment (sintering) of the as as-supn fibers at 500 °C, 600 °C and 700 °C in order to obtain HAp crystalline fibers. After treatment, the fibers were characterized for their morphology, crystallinity (crystallite size) and chemical composition. The system containing 18% PVP aqueous solution + sol (18Ef) was the most suitable for the production of fibers. After sintering, the average fiber diameters of HAp were between 90 and 121nm. By ray-X diffraction (XRD) it was found that the fibers obtained at 600 °C and 700 °C are composed of HAp, with traces of contamination by calcium oxide (CaO) at 700 °C. From the Scanning electron microscope (SEM) observation it is concluded that the solvent affects the size distribution of the fibers, and the initial concentration of the polymer plays a key role in the morphology of the fiber itself. Finally, the functional groups characteristics of the fibers were evaluated by infra-red spectroscopy (FTIR) and was found that sintered an a type B carbonated HAp. HAp fibers produced have a pontencial use in biotechnology (eg. Ion exchange membranes) and biomedical (eg. scaffolds for bone tissue engineering).

Índice

Agradecimentos	I
Sumário	II
Abstract	III
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	X
1. Enquadramento e objectivos	1
2. Introdução	2
2.1. Hidroxiapatite	2
2.2. Nanoescala: interesse e aplicações	4
2.3. Processo Sol-Gel	5
2.3.1. Princípios físicos e químicos	6
2.3.2. Etapas do sistema sol-gel.....	7
2.3.2.1. Formação da solução inicial / sol	7
2.3.2.2. Formação do gel	7
2.3.2.3. Envelhecimento	8
2.3.2.4. Secagem.....	8
2.3.2.5. Sinterização ou densificação	9
2.3.3. Vantagens e desvantagens	10
2.4. Processo de electrofiação.....	13
2.4.1. Propriedades da solução	15
2.4.1.1. Viscosidade.....	15
2.4.1.2. Volatilidade do solvente	16
2.4.1.3. Condutividade da solução.....	16
2.4.1.4. Tensão superficial.....	17
2.4.2. Parâmetros do processamento	18
2.4.2.1. Potencial aplicado.....	18
2.4.2.2. Caudal	18
2.4.2.3. Distância ao colector	19
2.4.3. Parâmetros ambientais	19

2.4.4.	Aplicações	20
2.4.5.	Electrofiação de cerâmicos	20
2.4.6.	Combinação da técnica de sol-gel e electrofiação de hidroxiapatite: Revisão bibliográfica.....	21
3.	Procedimento Experimental	24
3.1.	Produção das soluções precursoras	26
3.1.1.	Preparação do sol inicial.....	27
a)	Reagentes:.....	27
b)	Variação dos parâmetros:	27
3.1.2.	Técnica experimental:.....	27
3.1.3.	Preparação das soluções poliméricas.....	28
a)	Reagentes:.....	28
b)	Variação dos parâmetros:	29
c)	Técnica experimental:	29
3.1.4.	Preparação das soluções finais	29
3.1.5.	Ensaio de caracterização	29
3.1.5.1.	Densidade e Tensão Superficial	29
3.1.5.2.	Condutividade.....	30
3.1.5.3.	Viscosidade.....	30
3.2.	Produção das Fibras de HAp	31
3.2.1.	Ensaio de caracterização	32
3.2.1.1.	Análise de MEV (Microscopia electrónica de varrimento).....	32
3.2.1.2.	Análise de DRX (Difracção de raios – X).....	33
3.2.1.3.	Análise de FTIR (Espectroscopia de infra-vermelho de transformada de Fourier)	34
4.	Resultados e Discussão	35
4.1.	Caracterização das soluções precursoras	35
4.1.1.	Condições de preparação do sol inicial	35
4.1.2.	Caracterização química do processo sol-gel.....	37
4.1.3.	Condutividade, Densidade e Tensão superficial	39

4.1.3.1. Soluções poliméricas e sol.....	39
4.1.3.2. Soluções finais.....	42
4.1.4. Viscosidade.....	44
4.1.4.1. Soluções poliméricas e sol.....	44
4.1.4.2. Soluções finais.....	48
4.2. Caracterização das fibras de HAp	49
4.2.1. Parâmetros de processo de electrofiação	49
4.2.2. Análise morfológica das fibras	51
4.2.2.1. Análise química elementar das fibras de HAp	55
4.2.3. Análise dos resultados de DRX.....	56
4.2.4. Análise dos resultados de FTIR.....	59
5. Conclusões e Perspectivas Futuras	64
6. Bibliografia.....	66

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Arranjo estrutural da HAp (Shi, 2006).....	3
Figura 2.2 – Comportamento das células em presença de diversas matrizes. Da esquerda para a direita: 1) Matriz microporosa, 2) Matriz de microfibras e 3) Matriz de nanofibras (Agarwal, et al., 2008).....	4
Figura 2.3 – Resumo simplificado do processo sol-gel (<i>adaptado de (Pierre, 1998)</i>).	6
Figura 2.4 – Montagem mais frequente para o processo de electrofiação.	13
Figura 2.5 – Mudança na forma dos jactos emitidos pela ponta da agulha, contendo um líquido, em presença de um potencial eléctrico crescente (Alves, 2008).....	14
Figura 2.6 – Efeitos da tensão superficial: A) Com alta viscosidade as moléculas de solvente são distribuídas ao longo das cadeiras poliméricas; B) Com uma baixa viscosidade, as moléculas de solvente tendem a reunir-se sob a acção de tensão superficial (Ramakrishna, et al., 2005).....	17
Figura 2.7 – Fotografias de MEV correspondentes a fibras cerâmicas: a) Nanofibras cerâmicas aleatoriamente orientadas; b) Nanofibras cerâmicas orientadas (Ramaseshan, et al., 2007). ...	21
Figura 3.1 – Esquema geral do procedimento experimental para a produção das fibras de HAp.	24
Figura 3.2 – Montagem experimental utilizada na produção das fibras de HAp.	31
Figura 3.3 – Colector.	32
Figura 4.1 – Aspecto do sol ao final de 24h sob agitação e sem qualquer aquecimento.	35
Figura 4.2 – Aspecto do sol ao final de 10 dias em repouso.	36
Figura 4.3 – Estruturas químicas dos compostos químicos envolvidos no processo de sol-gel.	37
Figura 4.4 – Possível conjunto de reacções do sistema.	38
Figura 4.5 – Representação do polímero de PVP.	43
Figura 4.6 – Representação da possível complexação do PVP com o ião cálcio.	44
Figura 4.7 – Curva de fluxo para as diversas concentrações de polímero nas soluções poliméricas em que os solventes são etanol puro (A) e água pura (E).	45
Figura 4.8 – Curva de fluxo para soluções com 15% de PVP nos diversos solventes.	46
Figura 4.9 – Curva de fluxo para o sol após as 24h de agitação e 10 dias de repouso.	47

Figura 4.10 – Curva de fluxo para a mistura das soluções poliméricas (nos diversos solventes) e sol, ou seja soluções finais de 15%.....	48
Figura 4.11 – Imagens de MEV de fibras de uma membrana obtida a partir de uma solução final de 15Df1: a) antes e b) após sinterização (tabela 3.1).....	51
Figura 4.12 – Imagens de MEV de membranas sinterizadas, obtidas por electrofiação de: a) uma solução final de 18Df1 (tabela 4.1), b) uma solução final de 18Df2 (tabela 4.1). Ao lado das imagens apresentam-se a distribuições de diâmetros das fibras correspondentes.	52
Figura 4.13 – Identificação das zonas correspondentes às amostras analisadas na figura 4.14.	53
Figura 4.14 – Imagens de MEV de diferentes zonas de uma membrana obtida por electrofiação da solução 15DF1 e após sinterização: a) zona1, b) zona 2, c) zona 3.....	53
Figura 4.15 – Imagens de MEV de membranas obtidas por electrofiação: a) de uma solução final de 15Df1 (tabela 3.1), b) de uma solução final de 18Df2 (tabela 3.1) e após sinterização	53
Figura 4.16 – Imagens de MEV de fibras de membranas obtidas por electrofiação: a) de uma solução final de 18Cf1, b) de uma solução final de 18Df1, c) de uma solução final de 18Ef1e após sinterização.....	54
Figura 4.17 – Imagens de MEV de membranas obtidas por electrofiação de uma solução final de 18Ef1com: a) ampliação de 3000x e b) ampliação de 15000x e após sinterização.....	55
Figura 4.18 – Espectro de “EDS” das membranas sinterizadas.	56
Figura 4.19 – Difractogramas obtidos para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C, variando o solvente inicial das soluções poliméricas precursoras. (As designações de B a E encontram-se na tabela 3.1).....	57
Figura 4.20 – Difractograma obtido para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C em comparação com uma amostra comercial, HAp sulzer metco (XPT-D-703, lot 05853). (As designações de B a E encontram-se na tabela 3.1).....	58
Figura 4.21 – Espectro de FTIR obtido para as fibras de PVP, HAp não sinterizada e HAp sinterizada a 700°C.	61
Figura 4.22 – Espectro de FTIR obtido para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C.	62

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumo dos métodos sol-gel utilizados para o fabrico de HAp.....	11
Tabela 3.1 – Resumo da constituição das amostras e respectiva designação.....	26
Tabela 4.1 – Parâmetros estudados para as diversas soluções poliméricas iniciais e sol.....	40
Tabela 4.2 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 10%PVP nos diversos solventes + sol.	42
Tabela 4.3 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 15%PVP em diversos solventes + sol.	42
Tabela 4.4 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 18%PVP em diversos solventes + sol.	42
Tabela 4.5 – Fracções molares tendo em conta só os solventes utilizados.	46
Tabela 4.6 – Parâmetros estudados na electrofiação de soluções finais de 10% de PVP.	49
Tabela 4.7 – Parâmetros estudados na electrofiação de soluções finais de 15% e 18% de PVP.	50
Tabela 4.8 – Tamanho do cristalite em função da temperatura de sinterização.....	59
Tabela 4.9 – Modos de vibração FTIR identificados para o PVP (Sen, et al., 2005; Baia, et al., 2008).....	60
Tabela 4.10 – Modos de vibração FTIR identificados para HAp (Weng, et al., 1998a; Weng, et al., 1999; Kim, et al., 2004; Fathia, et al., 2008; Rajabi-Zamani, et al., 2008)	60

Lista de Símbolos e Abreviaturas

<u>Abreviatura</u>	<u>Designação</u>
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Hidrogenofosfato de amónio
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	Fenildiclorofosfito
CA	Acetato de celulose
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cálcio tetrahidratado
$\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$	Hidroxiapatite
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Hidroxiapatite na forma unitária
CaO	Óxido de cálcio
CTS	Quitosano
DRX	Difracção de raio-X
EDTA	Ácido etilenodiaminatetraacético
ES	Electrofiação
EtOH	Etanol
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HAp	Hidroxiapatite
HPO_4^{2-}	Ião hidrogenofosfato
MEV	Microscópio electrónico de varrimento
Mw	Peso molecular

p/p	Fracção massa/massa
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
PEO	Polióxido de etileno
PLA	Ácido poliláctico
PO(OC ₂ H ₅) ₃	Trietil fosfito
PO ₄ ³⁻	Ião fosfato
PVA	Álcool polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
R.	Refluxo
tc	Tamanho de cristalito
td	Tempo de deposição
Tp	Temperatura de processo
Ts	Temperatura de sinterização
v/v	Fracção volume/volume
X _{etOH}	Fracção molar de etanol
X _{H₂O}	Fracção molar de água
β – TCP	β - Fosfato tricálcico
Φ	Caudal

1. Enquadramento e objectivos

O presente trabalho enquadra-se no Mestrado em Biotecnologia da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e tem como finalidade a produção de fibras de hidroxiapatite.

Os fosfatos de cálcio, onde se inclui a hidroxiapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (HAp), são importantes na área biomédica devido à sua capacidade de se ligarem ao osso vivo, entre outras características (Bigi, et al., 2004). Actualmente, o desafio prende-se com o seu dimensionamento à nanoescala. Para cumprir esse objectivo existem várias formas de produzir nanopartículas de HAp, incluindo a deposição electroquímica, processos sol-gel, síntese hidrotérmica, etc (Feng, et al., 2005).

O objectivo deste trabalho é a combinação das duas técnicas, sol-gel e electrofiação (ES) para a produção de HAp à nanoescala na forma de fibras. Estas técnicas fornecem uma maneira de fabricar nanofibras de cerâmica de diferentes tamanhos, composição, morfologias, e porosidade numa única etapa. (Ramaseshan, et al., 2007). A técnica de sol-gel é um método químico que não precisa de nem pH nem de temperaturas de sinterização elevados (Feng, et al., 2005). Este método permite uma mistura molecular dos precursores de cálcio e fósforo capaz de melhorar a homogeneidade química. A electrofiação (ES) é uma técnica simples e versátil que usa campos eléctricos para a produção de fibras, a partir de uma solução polimérica. Neste trabalho utilizou-se a técnica de sol-gel com base nos precursores pentóxido de fósforo (P_2O_5) e nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ambos em solução etanólica, numa proporção molar Ca/P de 1,67 e desta mistura resultou um sol. Este foi adicionado as soluções de polivinilpirrolidona (PVP). Esta técnica é simples e obtém-se um gel de base não-alcóxida utilizando precursores baratos, sem controlo de pH e fácil de ser executada (Fathi, et al., 2007). As fibras resultantes parecem ter todas as propriedades desejáveis para aplicações biomédicas e biotecnológicas.

2. Introdução

2.1. Hidroxiapatite

A nível químico a hidroxiapatite ou hidroxilapatite (HAp) é um mineral da família das apatites que genericamente se representam por $A_{10}(BO_4)_6X_2$, em que no caso da HAp: $A=Ca$, $B=P$ e $X=OH$ (Carter, et al., 2007; Park, et al., 1992) do que resulta $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$. Esta fórmula só utiliza-se para realçar o facto de o cristal da célula unitária compreender duas entidades. Naturalmente ela ocorre na forma apatítica $Ca_5(PO_4)_3OH$. A célula unitária (figura 2.1) da hidroxiapatite pertence ao sistema hexagonal $P6_3/m$ e apresenta parâmetros de rede $a=b=9,432 \text{ \AA}$ e $c=6,881 \text{ \AA}$. (Park, et al., 1992).

O arranjo global da HAp é caracterizado por dez catiões de cálcio em duas posições não equivalentes, em que quatro catiões estão na posição 1 (Ca_1) e seis na posição 2 (Ca_2). Os Ca_1 estão alinhados em colunas e coordenados a 6 átomos de oxigénio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4^{3-} bem como a três outros átomos de oxigénio relativamente distantes. Os catiões Ca_2 encontram-se dispostos em triângulos equiláteros perpendiculares à direcção do eixo c (figura 2.1) e apresentam uma distorção. Os tetraedros dos grupos fosfato (PO_4^{3-}) estão organizados de forma a possibilitarem a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. Em cada célula unitária os dois canais estão ocupados por catiões cálcio, em que no primeiro canal encontramos os Ca_1 que estão localizados em $z=0$ e $z=1/2$ do parâmetro cristalino. No segundo canal encontram-se os Ca_2 e estão localizados a $z=1/4$ e $z=3/4$. No interior desses canais acontece a distinção entre a forma hexagonal e a monoclinica, em que na primeira o grupo hidroxilo possui 50% nas posições possíveis. Só deformações na rede causadas por deslocamento do hidroxilo tornam a estrutura monoclinica (um arranjo mais fechado e com grupo espacial $P2_1/b$) (Araujo, et al., 2008).

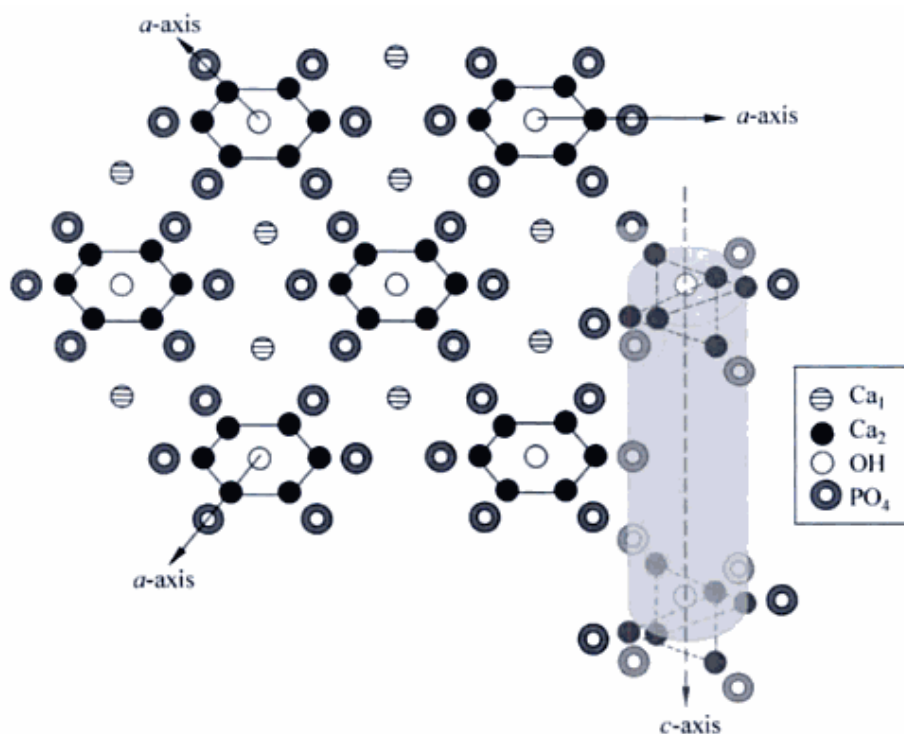


Figura 2.1 – Arranjo estrutural da HAp (Shi, 2006).

De uma forma geral, a HAp pura possui uma razão estequiométrica de $\text{Ca/P}=1,67$, mas no corpo a HAp encontrada apresenta-se deficiente em cálcio (os níveis de cálcio são mais baixos do que na HAp pura) e está geralmente carbonatada. É frequente ocorrer este tipo de substituição, geralmente, a HAp biológica tem como fórmula geral $(\text{Ca},\text{M})_{10}(\text{PO}_4,\text{Y})_6(\text{OH},\text{X})_2$, em que M pode ser Mg^{2+} , Na^+ , etc.; o Y geralmente é carbonato ou HPO_4^{2-} ; O X representa F^- , Cl^- , etc. (Shi, 2006).

As aplicações da hidroxiapatite estão muito ligadas a área biomédica, onde é usada na área da ortopedia, odontologia, dispositivos médicos (nomeadamente biosensores (Santos, et al., 2005)). As aplicações clínicas envolvem reparação de defeitos ósseos, aumento ósseo, bem como revestimentos de implantes metálicos (Fathi, et al., 2007). A HAp também pode ser utilizada em biotecnologia, nomeadamente em cromatografia de permuta iónica (Sheehan, 2009). Existem diversas formas de apresentação da hidroxiapatite, dependendo da sua aplicação: podemos fabricar partículas, filmes, revestimentos, fibras, etc (Dai, et al., 2007).

2.2. Nanoescala: interesse e aplicações

A nanotecnologia é a tecnologia à nanoescala, e refere-se à aplicação da ciência e engenharia de materiais, na produção de estruturas e dispositivos com dimensão característica de 100nm ou menos. Este termo também reporta a uma tecnologia de fabricação em que os objectos são concebidos e construídos pela especificação e posicionamento dos átomos ou moléculas individuais onde pelo menos uma dimensão está numa escala de nanómetros. Assim, é de salientar que embora ao nível académico se tenha estabelecido o critério de <100nm, para a classificação à nanoescala, existem outros sectores que admitem maior flexibilidade - como a 300nm, ou mesmo até 500nm - que alguns académicos classificariam como sub-microtecnologia (Ramakrishna, et al., 2005).

Quando um material é formado com uma estrutura à nanoescala, tais como nanopartículas ou nanofibras, o comportamento e interacção de tais materiais pode alterar-se drasticamente (Stanger, et al., 2005).

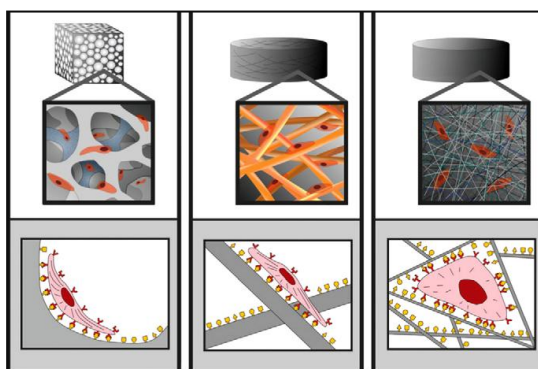


Figura 2.2 – Comportamento das células em presença de diversas matrizes. Da esquerda para a direita: 1) Matriz microporosa, 2) Matriz de microfibras e 3) Matriz de nanofibras (Agarwal, et al., 2008).

Em sistemas biológicos, a estrutura de micro e nanomateriais é um factor importante, pois o comportamento das células é dependente da estrutura local do material (figura 2.2). Consequentemente, a interacção entre as células e os materiais determinará o sucesso ou fracasso do processo em que estas estão envolvidas. Este aspecto é muito importante no domínio da engenharia de tecidos, para à qual se desenvolveu matrizes nanoestruturadas. Também tem sido demonstrado que o uso de nanofibras para a filtragem é muito superior aos

materiais tradicionais de filtragem quer em desempenho, quer em resistência (Stanger, et al., 2005). O desenvolvimento de materiais à nanoescala veio proporcionar o desenvolvimento de técnicas apropriadas. Entre elas estão o sol-gel para o fabrico de nanopartículas e a electrofiação para a produção de membranas constituídas por nanofibras. A combinação destas técnicas fornece uma forma de fabricar outro tipo de materiais, como por exemplo, nanofibras cerâmica de diferentes tamanhos, composição e morfologias (tubulares, fitas, e porosas) numa única etapa. Além disso, o processo é relativamente simples (Ramaseshan, et al., 2007).

2.3. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é o método mais comum para o fabrico de cerâmicos técnicos. Nas últimas décadas tem vindo a suscitar um crescente interesse devido ao facto de permitir desenvolver novos materiais e se poder controlar as diversas vias e etapas do processo obtendo-se uma elevada homogeneidade e pureza do material final.

De um modo geral, o procedimento sol-gel reporta-se à obtenção de uma vasta gama de materiais inorgânicos ou compósitos híbridos orgânicos – inorgânicos, que partilham de uma estratégia de preparação comum (Wright, et al., 2001).

O processo mais conhecido do método sol-gel baseia-se em reacções de hidrólise seguidas da condensação dos precursores com o objectivo da formação de partículas colóides (sol) e subsequente formação de uma rede tridimensional (gel) ou à possibilidade de cadeias polimerizarem para a formação de um gel rígido com solvente aprisionado no seu interior (Luz, 2007). O primeiro passo do procedimento sol-gel é portanto a formação do sol que se caracteriza por uma suspensão coloidal em que as partículas do sólido estão em suspensão num líquido. Por outro lado, este passo pode não ser necessariamente a formação de um sol, mas sim de uma solução completamente homogénea. O segundo passo é a formação do gel que resulta da agregação do sol, com base em partículas coloidais (gel coloidal) ou com base em cadeias poliméricas (gel polimérico) (Pierre, 1998; Wright, et al., 2001; Luz, 2007; Carter, et al., 2007). Na figura 2.3 apresentam-se as vias mais frequentes do processo sol-gel.

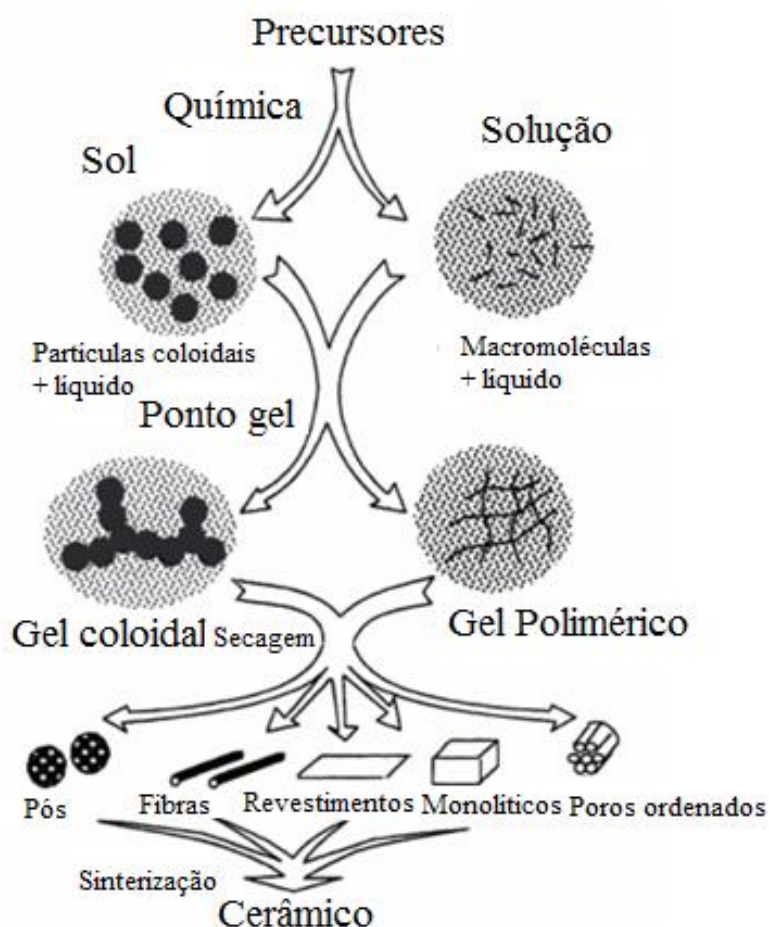


Figura 2.3 – Resumo simplificado do processo sol-gel (*adaptado de (Pierre, 1998)*).

2.3.1. Princípios físicos e químicos

O sol/solução inicial pode ser feito a partir de uma grande variedade de sistemas químicos. Estes incluem metal – orgânicos, polímeros e soluções iônicas. A química escolhida dita as características físicas do gel produzido. Os materiais cerâmicos podem ser produzidos a partir de óxidos, nitretos, carbonetos, ou sulfetos de metais. Existem três grandes classificações com base em propriedades físicas da solução precursora que será utilizada: os sois coloidais que desestabilizaram ao formar uma rede global, as soluções verdadeiras em que a rede tridimensional resulta de reações de precipitação e agregação simultâneas, ou ainda soluções que polimerizam para formar uma rede. Cada um dos tipos de solução precursora dá origem a um tipo de gelificação (ver § 2.3.2.2) (Ring, 1996).

2.3.2. Etapas do sistema sol-gel

O sistema sol-gel pode resumir-se em cinco etapas principais: formação do sol, formação do gel (gelificação), envelhecimento, secagem e por fim sinterização/densificação.

2.3.2.1. Formação da solução inicial / sol

Tal como já foi referido, existem diversos tipos de soluções de partida ou precursoras, que se classificam com base nas suas propriedades físicas, contudo a solução precursora mais usual é o sol.

O sol é constituído por uma solução que tem a particularidade de ser uma suspensão coloidal, em que a fase dispersa é tão pequena (tamanho das partículas entre 1 nm e 1000 nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis (Brinker, et al., 1990). Dependendo do precursor, o sol ou solução inicial pode ser obtido em diversos solventes.

2.3.2.2. Formação do gel

Um gel é uma rede porosa sólida tridimensional interligada que se expande de uma forma estável ao longo de um meio líquido e só é limitado pelo tamanho do recipiente. O processo de gelificação ocorre quando uma dispersão homogénea inicial fica rígida, perde a sua homogeneidade e fica instável (Pierre, 1998). Este processo acontece de três formas: reacções químicas entre as moléculas precursoras, mudanças químicas na solução ou evaporação do solvente. Independentemente do processo que deu origem à gelificação, esta começa com a formação de agregados fractais ou unidades discretas presentes em solução (monómeros, oligómeros, polímeros, ou partículas) (Ring, 1996). Quando acontece a gelificação o sol ou solução de partida são transformados num gel coloidal ou polimérico passando pelo chamado ponto gel ou transição Sol-Gel (Pierre, 1998). Este ponto gel, na prática, é observado com o aumento mais ou menos abrupto da viscosidade da mistura (Wright, et al., 2001). Os géis variam de acordo com as soluções iniciais, sendo classificados em géis coloidais e

poliméricos. Os géis coloidais têm por base sois formados pela dispersão e/ou por formação de partículas carregadas ou não em meio líquido, em que existe agregação linear de partículas que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão (Alfaya, et al., 2002). Nos géis poliméricos acontece a formação de estruturas tridimensionais com base numa ligação covalente de unidades repetidas, ocorre pela interacção entre as longas cadeias poliméricas lineares, resultante de polimerização de um monómero disperso num solvente (Alves, 2008). Estes géis não podem ser comparados aos polímeros pois nunca terão a massa molecular de um polímero.

Os fenómenos ocorridos durante a gelificação podem ser explicados essencialmente pela teoria da percolação. Esta descreve a transição entre um estado em que o sistema é constituído por um conjunto de agregados de tamanho finito para um estado em que um número mínimo de agregados estabelece ligação entre os extremos do sistema (Luz, 2007). O limiar da percolação é análogo ao início da gelificação. Na gelificação, as reacções químicas podem não ser completas e a continuação destas, designadamente o envelhecimento, normalmente reforça a rede (Ring, 1996).

2.3.2.3. Envelhecimento

O envelhecimento é a etapa seguinte à gelificação e caracteriza-se pelo começo da lenta evaporação do solvente do interior dos poros do gel. Neste processo, as propriedades físicas do gel podem ser alteradas com base nos seguintes mecanismos: polimerização, espessamento e transformações de fase. Durante esta etapa, ocorre geralmente, a hidrólise que leva à quebra de cadeias e diminuição do seu peso médio (Alves, 2008).

2.3.2.4. Secagem

Após a gelificação, o gel é normalmente constituído por um esqueleto fraco de material amorfo que contém uma rede interligada cheia de líquido nos seus poros. O solvente deve ser removido provocando a retracção do material de partida. Existem vários

métodos utilizados para secar géis. Na maioria dos casos, obtém-se um aerogel (existe extracção do solvente) ou um xerogel (existe evaporação natural do solvente), mas outras microestruturas são possíveis. (Carter, et al., 2007).

O processo de secagem pode ser dividido em várias etapas: em primeiro lugar o gel encolhe numa proporção igual ao volume do líquido que evapora, e a interface líquido vapor permanece na superfície exterior do corpo do cerâmico. A segunda etapa começa quando o material se torna demasiado rígido e a diminuição do líquido no interior deixa os poros próximos da superfície cheios de ar. O ar invade os poros e um filme líquido com fluxo contínuo é enviado para o exterior, a evaporação continua à superfície do material. Eventualmente, o líquido fica isolado em “bolsas” e a secagem pode prosseguir apenas por evaporação do líquido de dentro do material, simultaneamente ocorre difusão do vapor para o exterior (Brinker, et al., 1990).

2.3.2.5. Sinterização ou densificação

A sinterização é um processo de densificação impulsionado pela energia interfacial. O material move-se por fluxo viscoso ou difusão em cristais, de forma a eliminar a porosidade e assim reduzir a área interfacial sólido-vapor. Nos géis, em que a área interfacial é enorme, a força motriz do processo tem de ser suficientemente grande para produzir sinterização a temperaturas baixas, onde os processos de transporte são relativamente lentos. Durante a sinterização existem processos de desidroxilação estrutural e relaxamento que levam a que um aquecimento mais rápido permita uma densificação a temperatura mais baixa (Brinker, et al., 1990). Com o aumento da temperatura, os géis tendem a perder peso devido a degradação. A baixas temperaturas (~150°C) existe perda do solvente, normalmente água adsorvida fisicamente e moléculas fracamente ligadas. A fina porosidade da matriz faz como que haja menor libertação destas moléculas. A temperaturas acima dos 250°C começa a pirólise da rede molecular e ocorre decomposição, com produção de compostos voláteis que se traduz na perda de peso. Acima de 800°C os resíduos orgânicos são removidos por descarbonização (Ring, 1996). A sinterização não é mais do que um tratamento térmico em que não ocorre fusão completa das partículas.

2.3.3. Vantagens e desvantagens

Como foi referido até agora, o processo sol-gel é um procedimento muito importante que abriu novos horizontes, não só para produção de óxidos como também de novos materiais híbridos orgânico – inorgânicos que naturalmente não existiriam. As vantagens do sol-gel incluem:

- obtenção de produtos muito puros simplesmente partindo de precursores purificados através de processos como destilação, cristalização, entre outros (Pierre, 1998).
- temperaturas de processo normalmente baixas (excepto a da densificação, mas mesmo esta ocorre a temperaturas mais baixas do que noutros processos de produção de cerâmicos), que rondam a temperatura ambiente, comparando com os processos convencionais que acontecem a altas temperaturas (Wright, et al., 2001) (Pierre, 1998).
- minimização consideravelmente as interações químicas entre o material e as paredes do recipiente (Pierre, 1998).
- condições químicas suaves, a hidrólise e condensação pode ser catalisada por ácidos ou bases, mas a fácil neutralização destes passos leva a que o pH nunca atinga valores extremos (Pierre, 1998).
- produção de materiais porosos e nanocristalinos (Wright, et al., 2001).
- modificação química de precursores, controlo das reacções de hidrólise e condensação, da nucleação e o crescimento coloidal primário com o objectivo de controlar a forma das partículas, o tamanho, a sua distribuição e a porosidade do material final (Pierre, 1998; Wright, et al., 2001).
- minimização de produtos secundários aquando a formação da hidroxiapatite.

As limitações do sol-gel incluem tempos de secagem, envelhecimento morosos e reagentes caros, como é o caso dos alcóxidos.

Desde que se começou a utilizar o sol-gel como processo para o fabrico de hidroxiapatite (quer em pós, filmes, fibras entre outros), que a comunidade científica desenvolveu diversos tipos de métodos. A tabela 2.1 aborda alguns métodos e suas características:

Tabela 2.1 – Resumo dos métodos sol-gel utilizados para o fabrico de HAp.

Autores	Precursores e solventes	Natureza química dos precursores	Sistema	Ca/P	pH	Tp¹ (°C)	Ts² (°C)	Comentários
Brendel e colaboradores (Brendel, et al., 1992)	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e C ₆ H ₅ PCl ₂ em acetona	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	Via polimérica	?	N	45	900 1000	Temperatura de sinterização muito elevada.
Kordas e colaboradores (Kordas, et al., 1997)	PO(OC ₂ H ₅) ₃ e Acetato de cálcio em diversos álcoois	Sistema orgânico	Via coloidal Sistema alcóxido	1,67	N	120	930	Temperatura de sinterização elevada e taxa de hidrólise do P lenta.
Jillavenkatesa e colaboradores (Jillavenkatesa, et al., 1998; Jillavenkatesa, et al., 1999)	PO(OC ₂ H ₅) ₃ e Acetato de cálcio em diversos álcoois	Sistema orgânico	Sistema alcóxido Via coloidal	1,67	N	120	De 400 1200	Taxa de hidrólise do fosfato lenta.
Weng e colaboradores (Weng, et al., 1997) (Weng, et al., 1998a; Weng, et al., 1999)	Ca(OAC) ₂ .x H ₂ O em etileno glicol e P ₂ O ₅ em butanol	Sistema inorgânico	Sistema não – alcóxido	1,67	N	R.	500 1000	Esta técnica tem uma vantagem sobre outros métodos de sol-gel é mais simples e o tempo de reacção é curto, porque não exige controlo de pH e longo tempo de hidrólise.
	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e P ₂ O ₅ em etanol absoluto	Sistema inorgânico	Sistema não – alcóxido	1,67	N	R.	500 750	
Kim e colaboradores (Kim, et al., 2004)	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e P ₂ O ₅ em etanol a 96%	Sistema inorgânico	Sistema não – alcóxido	1,67	N	120	900	
Feng e colaboradores (Feng, et al., 2005) (Fathi, et al., 2007; Fathia, et al., 2008).	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e P ₂ O ₅ em etanol absoluto	Sistema inorgânico	Sistema não – alcóxido	1,67	N	60	600 700 800 900	
Rajabi-Zamani e colaboradores (Rajabi-Zamani, et al., 2008)	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e P ₂ O ₅ em etanol absoluto	Sistema inorgânico	Sistema não – alcóxido	1,67	N	R.	450	
Hwang e colaboradores (Hwang, et al., 1999)	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e H ₃ PO ₄ em metanol	Sistema inorgânico	---	---	N	N	500 700	Utilização de um reagente tóxico.
Liu e colaboradores (Liu, et al., 2001) (Liu, et al., 2002)	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O e PO(OC ₂ H ₅) ₃ em H ₂ O e etanol	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	Via coloidal sol-gel alcóxido	1,67	N	45/60	350	Taxa de hidrólise do fosfato lenta.

¹ Tp – temperatura de processo.² Ts – temperatura de sinterização.

Continuação da tabela 2.1

Autores	Precursores e solventes	Natureza química dos precursores	Sistema	Ca/P	pH	Tp (°C)	Ts (°C)	Comentários
Tkalcec e colaboradores (Tkalcec, et al., 2001)	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{15})_2$ e 2-etil-hexil-fosfato em etanol	Sistema orgânico	---	$\leq 1,67$	N	50	700	Sistema muito complexo, com muitos passos.
Bezzi e colaboradores (Bezzi, et al., 2003)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	---	1,67	S	120	1000	Controlo rigoroso de pH e temperatura de sinterização alta.
Bigi e colaboradores (Bigi, et al., 2004)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em soluções aquosas e alternativamente em soluções parcialmente alcoólicas	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	---	1,00 e 1,67	S	37/80	900	Controlo rigoroso de pH e temperatura de sinterização alta.
Kuriakose e colaboradores (Kuriakosea, et al., 2004)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em etanol	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	---	1,67	S	85	400 750 1200	Controlo rigoroso de pH e temperatura de sinterização alta.
Santos e colaboradores (Santos, et al., 2005)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e H_3PO_4 em metanol	Sistema híbrido orgânico inorgânico	---	1,67	N	100	300 500 700	Utilização de um reagente tóxico.
Bogdanoviciene e colaboradores (Bogdanoviciene, et al., 2006)	Acetato de cálcio e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ com EDTA ou ácido tartárico (TA), foram os agentes complexantes	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	---	1,67	S	65	1000	Controlo rigoroso de pH e temperatura de sinterização alta.
Hosseini e colaboradores (Eshtiagh-Hosseini, et al., 2007)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ em água	Sistema híbrido orgânico – inorgânico	Via coloidal sol-gel alcóxido	1,67	N	80	500 600 700	Taxa de hidrólise do fosfato lenta.

2.4. Processo de electrofiação

A primeira descrição do processo de electrofiação surge em 1934, quando *Formals* patenteou uma montagem para a produção de filamentos poliméricos, aproveitando as repulsões electrostáticas entre as cargas superficiais. Mas foi em 1993 que esta técnica ficou conhecida por “*electrostatic spinning*” ou fiação electrostática (Li, et al., 2004).

A electrofiação, do inglês *electrospinning*, pode ser encarada como um caso especial de *electrospraying*. Tal como acontece no *electrospray*, uma seringa é carregada com uma solução e colocado um capilar ou agulha na sua extremidade, esta combinação seringa-capilar é colocada numa bomba para que se produza um fluxo contínuo de solução para a ponta do capilar. Por sua vez, o capilar é ligado a uma fonte de alimentação de alta tensão para elevar o potencial electrostático do fluido (ver figura 2.4). O aumento do potencial electrostático aumenta a carga superficial do líquido. Uma vez que existe um campo eléctrico aplicado entre o capilar e o colector (terra ou potencial zero), uma força eléctrica é induzida na gota, com componentes normal e tangencial (Alves, 2008).

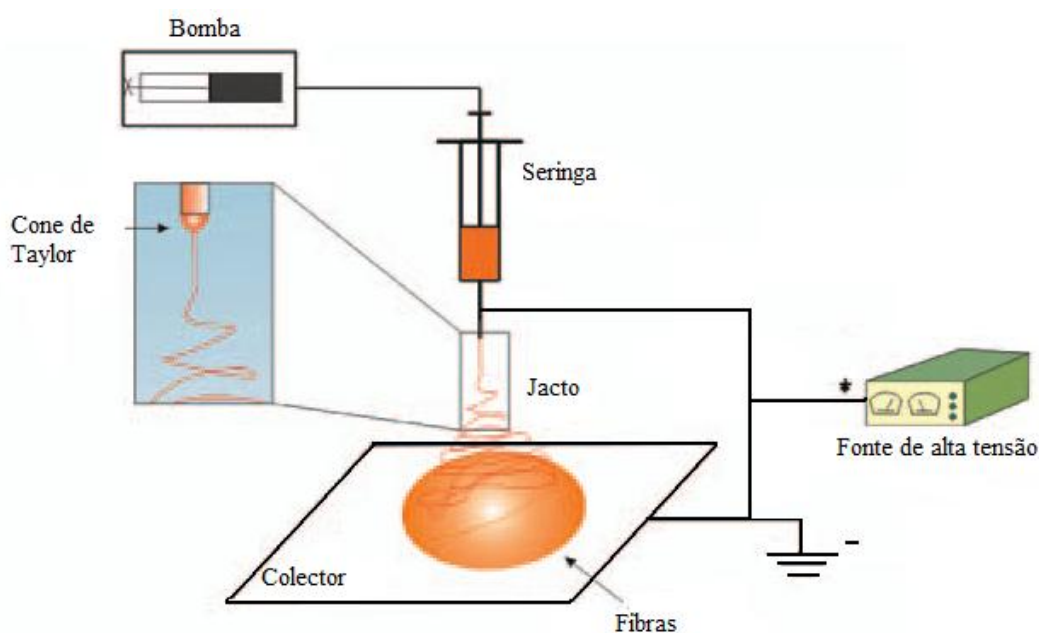


Figura 2.4 – Montagem mais frequente para o processo de electrofiação.

Normalmente, a forma de um volume de fluido é ditada pela sua tensão superficial. No entanto, quando o fluido é carregado, a carga superficial actua de modo oposto à tensão superficial, resultando na mudança de forma do fluido, e é então formado o cone de Taylor (Stanger, et al., 2005). O cone Taylor é causado pelo equilíbrio entre as forças electrostáticas da superfície de carga e a tensão superficial. Uma maior tensão aplicada leva a um alongamento do cone; no limite máximo de tensão aplicada um jacto é projectado da ponta do capilar (He, et al., 2008). A figura 2.5 traduz o tipo de jacto formado com o aumento do potencial.

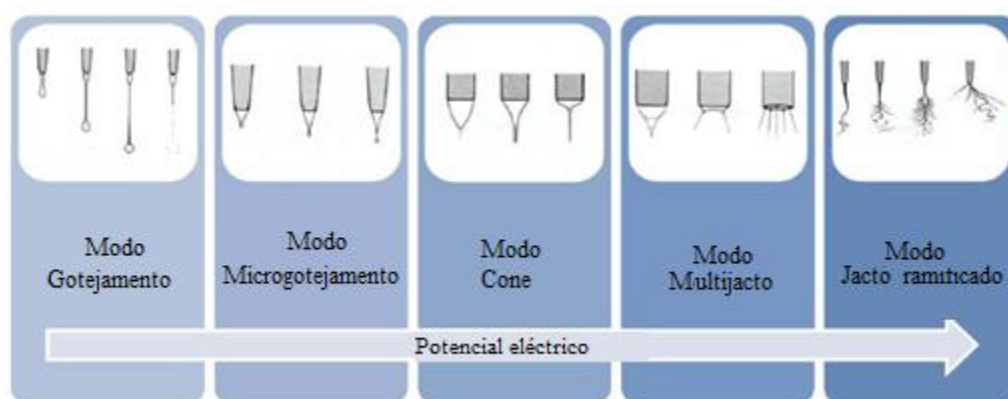


Figura 2.5 – Mudança na forma dos jactos emitidos pela ponta da agulha, contendo um líquido, em presença de um potencial eléctrico crescente (Alves, 2008).

No modo gotejamento há ausência de um campo eléctrico e o líquido flui gota a gota. Aumentando o potencial inicia-se o modo chamado microgotejamento. Neste, há um aumento na velocidade de gotejamento e a diminuição do tamanho da gota. Este comportamento tem dois motivos: o líquido é atraído para o colector devido à acção do campo eléctrico externo, e a tensão superficial é reduzida devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente. Para potenciais mais elevados inicia-se o modo cone de Taylor, ou apenas modo cone, onde a gota é deformada pelo campo eléctrico e assume a forma de um cone. Este modo é o idealmente requerido para um bom processo de electrofiação. Se o potencial for menor que o potencial necessário para formar um jacto permanente, existe o chamado modo de cone intermitente. A potenciais elevadíssimos, o modo cone torna-se instável e inúmeros jactos emergem à superfície do líquido: é o início do modo multijacto. O número de jactos aumenta

com o aumento do potencial, podendo ocorrer ramificações devido à elevada quantidade de cargas eléctricas instáveis no fluido. O modo jacto ramificado ocorre a potenciais eléctricos bastante altos ou com fluxos também elevados. O jacto não possui uma espessura uniforme e um ou mais jactos emergem da superfície do fluido, sendo emitidos em várias direcções (Alves, 2008).

2.4.1. Propriedades da solução

Estas propriedades são função da natureza, peso molecular e concentração do polímero, bem como do(s) solvente(s) utilizado(s). Os parâmetros intrínsecos das soluções desempenham um papel importante no resultado do processo de electrofiação. Algumas propriedades das soluções incluem: viscosidade, volatilidade do solvente, condutividade da solução e tensão superficial, entre outros.

2.4.1.1. Viscosidade

Um dos factores que afecta a viscosidade da solução é o peso molecular do polímero. Geralmente, um polímero de maior peso molecular dissolvido num solvente, tem viscosidade superior comparado com uma solução de igual concentração do mesmo polímero, mas de menor peso molecular. Uma das condições necessárias para a electrofiação ocorrer é a solução ser constituída por um polímero de peso molecular e viscosidade suficientes para que se dê o processo (Ramakrishna, et al., 2005). O peso molecular do polímero representa o comprimento da cadeia polimérica, o que têm efeito sobre a viscosidade da solução, uma vez que o comprimento polimérico vai determinar o enovelamento das cadeias do polímero no solvente. Outra forma de aumentar a viscosidade da solução é o aumento da concentração de polímero (Ramakrishna, et al., 2005). Se a solução for muito diluída, a fibra irá partir em gotas antes de chegar ao colector devido a efeitos da tensão superficial. Contudo, se a solução é muito concentrada, as fibras não podem ser formadas devido à alta viscosidade, o que torna difícil o controlo do fluxo da solução através do capilar (Sill, et al., 2008). Durante o

alongamento da solução polimérica é o enovelamento das cadeias poliméricas que impede o jacto de se partir, mantendo-se assim um jacto contínuo (Ramakrishna, et al., 2005).

2.4.1.2. Volatilidade do solvente

A escolha do solvente é uma etapa crítica, pois determina se a solução faz ou não fibras, bem como influencia a porosidade da fibra. A evaporação de solvente deve ocorrer o suficiente entre a ponta do capilar e o colector. Como o jacto da fibra viaja através da atmosfera em direcção a um colector, nesta etapa ocorre a separação de fases antes de as fibras serem depositadas. Esta separação de fases pode ser induzida por vapor, quando o não-solvente da fase de vapor penetra na solução de polímero. No entanto, o transporte do não-solvente para a solução polimérica é limitado pela lenta difusão do mesmo adjacente à superfície da fibra. Para muitos solventes voláteis, a região adjacente à superfície da fibra pode estar saturada com solvente na fase vapor, o que limita ainda mais a penetração de não-solvente (Sill, et al., 2008).

2.4.1.3. Condutividade da solução

Soluções com elevada condutividade terão mais cargas em solução do que soluções com baixa condutividade. Assim, o jacto de soluções com condutividades elevadas será submetido a uma maior tensão, na presença de um campo eléctrico, do que soluções com baixa condutividade. *Baumgarten* mostrou que o raio do jacto da fibra é inversamente proporcional à raiz cúbica da condutividade da solução (Sill, et al., 2008). Soluções com alta condutividade, em presença de campos eléctricos, são instáveis o que leva a uma ampla distribuição de diâmetro das fibras. Contudo, semi-condutores e isolantes líquidos produzem fibras relativamente estáveis (Sill, et al., 2008).

2.4.1.4. Tensão superficial

O início do electrofiação exige a presença de carga na solução o suficiente para superar a sua tensão superficial. Quando o jacto viaja para colector, a tensão superficial pode causar a formação de contas ao longo deste. A tensão superficial tem o efeito de diminuir a superfície por unidade de massa de um fluido. Neste caso, quando existe uma elevada concentração de moléculas de solvente livre, há uma maior tendência para moléculas do solvente se agregarem e adoptarem uma forma esférica devido à tensão superficial. Uma maior viscosidade significa que existe uma maior interacção entre o solvente e moléculas poliméricas, portanto, quando a solução é estirada por acção das cargas eléctricas, o solvente tem tendência a espalhar-se sobre as moléculas poliméricas. Isto implica redução da tendência das moléculas do solvente para se unirem sob a influência da tensão superficial (ver figura 2.6) (Ramakrishna, et al., 2005).

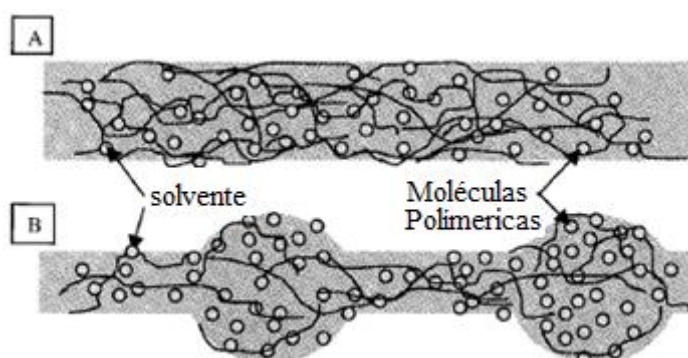


Figura 2.6 – Efeitos da tensão superficial: A) Com alta viscosidade as moléculas de solvente são distribuídas ao longo das cadeiras poliméricas; B) Com uma baixa viscosidade, as moléculas de solvente tendem a reunir-se sob a acção de tensão superficial (Ramakrishna, et al., 2005).

Quando as forças associadas à tensão superficial são suficientemente fortes para causar um deslocamento da solução ao longo do jacto, formam-se as contas. Na realidade estes defeitos correspondem a mínimos locais da razão área superficial/volume.

2.4.2. Parâmetros do processamento

Apesar da relativa facilidade de utilização da electrofiação, existem um certo número de parâmetros que pode afectar a formação e estrutura das fibras resultantes: tensão aplicada, caudal, distância ao colector ou alvo que se utiliza para a electrofiação.

2.4.2.1. Potencial aplicado

A intensidade do potencial eléctrico aplicado controla a forma das fibras de vários microns de diâmetro, a dezenas de nanómetros. Campos eléctricos subóptimos levam a defeitos nas fibras ou mesmo falha da formação do jacto (Sill, et al., 2008).

Como já foi referido, o potencial aplicado está intimamente ligado com o jacto que sai da ponta do capilar. Para potenciais elevados as gotas formadas na ponta do capilar têm tendência a viajar a velocidades maiores. Isto pode resultar em cones de Taylor menores e menos estáveis. O cone de Taylor pode recuar em direcção ao capilar, tal acontece se a combinação tensão - caudal não for a adequada. Na maioria dos casos, uma maior tensão irá conduzir a um maior alongamento da solução devido a maiores forças de Coulomb repulsivas no jacto, bem como a um campo eléctrico mais forte. Estes efeitos tendem a reduzir o diâmetro das fibras e também incentivam a evaporação mais rápida do solvente. Uma solução de menor viscosidade utilizada com tensões altas favorece a formação de jactos secundários.

Alguns autores relatam que para tensões maiores também há uma maior tendência para a formação de contas nas fibras. Dado o aumento do alongamento do jacto deveria haver menos formação de contas. Por outro lado, o aumento da densidade de contas pode ser resultado do aumento da instabilidade do jacto e diminuição do cone de Taylor (Ramakrishna, et al., 2005).

2.4.2.2. Caudal

O caudal tem um impacto directo sobre o tamanho da fibra, e adicionalmente pode influenciar a porosidade da fibra, bem como a sua forma. Como resultado do seu trabalho,

Taylor percebeu que a ponta cónica formada no capilar não pode ser mantida se o caudal de solução através do capilar é insuficiente para substituir a solução projectada como fibra (Sill, et al., 2008).

Para um potencial aplicado existe um caudal óptimo, em que o cone de Taylor é estável e mantido. Quando se aumenta o caudal e se mantém o potencial, há um aumento proporcional das contas no interior das fibras, bem como um aumento do diâmetro das mesmas. Assim, devido ao aumento do volume de solução na ponta do capilar o jacto tem tendência a levar mais tempo a secar, ou seja, o solvente pode não ter tempo de evaporar o suficiente antes de atingir o alvo (Ramakrishna, et al., 2005).

2.4.2.3. Distância ao colector

Com uma importância menor, a distância entre a ponta do capilar e o colector pode influenciar o tamanho das fibras em 1 – 2 ordens de grandeza. Além disso, essa distância pode ditar se o resultado final é *electrospinning* ou *electrospraying*. Com o aumento da distância ao colector há possibilidade do no cone de Taylor de tornar instável (acumulação de solução) (Sill, et al., 2008).

A distância entre a ponta do capilar e o colector tem uma influência directa tanto no tempo que a solução leva a atingir o alvo como no campo eléctrico. Quando a distância entre a ponta do capilar e o colector é reduzida, o jacto terá uma curta distância a percorrer antes de atingir o colector. Consequentemente, o campo eléctrico também aumenta, aumentando a aceleração do jacto para o colector, resultando na secagem insuficiente das fibras. Tais factos originam bifurcações nas fibras, contas, fusão das fibras e outros defeitos (Ramakrishna, et al., 2005).

2.4.3. Parâmetros ambientais

O aumento da temperatura local resulta na evaporação mais rápida do solvente e fornece uma solução simples para solventes com uma baixa taxa de evaporação. Para solventes excessivamente voláteis, o cone de Taylor irá secar mais rapidamente. A redução na pressão

no processo de electrofiação em nada contribui para a sua melhoria. No entanto, devido à menor pressão de vapor no vácuo, a perda de solvente será mais rápida e também poderá resolver o problema da baixa taxa de evaporação de alguns solventes (Stanger, et al., 2005). A humidade pode ter dois efeitos: se o polímero for higroscópio então, as fibras em presença de humidade têm elevada tendência para se fundirem, se o polímero não for higroscópio, permite o controlo sobre a formação de microporos na superfície das fibras individuais.

2.4.4. Aplicações

Em primeiro lugar a electrofiação é tão atraente e tem diversas aplicações essencialmente devido ao tamanho à nanoescala das fibras ou de uma textura de superfície à nanoescala, conduzindo a diferentes modos de interacção com outros materiais. Em segundo lugar, devido à alta “*draw ratio*” (uma medida do grau de alongamento durante a orientação de uma fibra ou filamento), espera-se que as fibras produzidas tenham uma orientação molecular estrutural, com um baixo número de defeitos. Em terceiro lugar, devido à elevada razão área superficial/volume que irá beneficiar as propriedades mecânicas dos materiais. Estes aspectos permitem a aplicação de fibras produzidas por electrofiação em matrizes celulares, substratos de catalisador, compósitos ultra-fortes, biorreactores, têxteis funcionais, encapsulação de drogas, pensos para feridas (Stanger, et al., 2005), filtração de partículas na separação industrial ao nível submicrométrico, engenharia de tecidos, vasos sanguíneos artificiais, fotónica, sensores, entre outros (He, et al., 2008) .

2.4.5. Electrofiação de cerâmicos

As nanofibras cerâmicas têm grande potencial para desempenhar um papel vital em diversas aplicações, tais como, fónica, nanoelectrónica, biomédica, entre outros. Além disso, muitas propriedades têm vindo a ser demonstradas e propostas para esta classe de materiais, incluindo resistência mecânica superior, maior eficiência de luminescência, e valorização de propriedades termoeléctricas. Fibras de alumina (~2-4 nm), são produzidas industrialmente em grandes quantidades e são utilizadas para importantes dispositivos electrónicos, como

substrato de cerâmicos híbridos e circuitos multicamada. Recentemente, investigadores do Instituto de Tecnologia da Geórgia desenvolveram um gerador piezoelétrico cerâmico que converte ~30% da energia mecânica em energia eléctrica (Ramaseshan, et al., 2007). As nanofibras cerâmicas podem tornar materiais convencionais em materiais mais atractivos e procurados para diversas aplicações. Na figura 2.7 mostram-se alguns tipos de fibras cerâmicas.

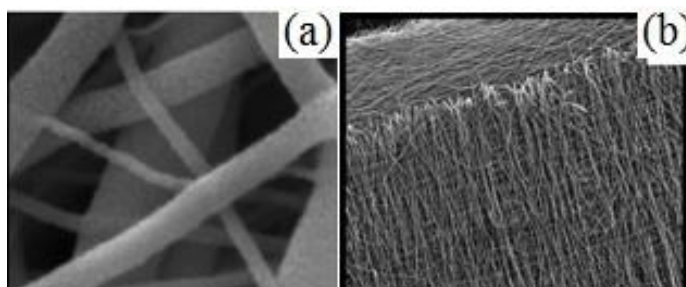


Figura 2.7 – Fotografias de MEV correspondentes a fibras cerâmicas: a) Nanofibras cerâmicas aleatoriamente orientadas; b) Nanofibras cerâmicas orientadas (Ramaseshan, et al., 2007).

2.4.6. Combinação da técnica de sol-gel e electrofiação de hidroxiapatite: Revisão bibliográfica

Recentemente, a combinação de duas técnicas, o sol-gel e a electrofiação (ES) abriu caminho à revolução da produção de HAp, mais propriamente fibras de HAp. Estas técnicas permitem fabricar micro e nanofibras cerâmicas (Ramaseshan, et al., 2007).

A produção de fibras de HAp pode ser feita de duas formas: efectuando um compósito, ou seja, os pós de HAp são misturados com o polímero ou através do processo sol-gel em que o próprio processo é incorporado com o polímero. Ao longo do tempo diversos autores têm desenvolvido diferentes sistemas de produção de fibras de HAp.

Yiquan Wu e colaboradores combinaram a técnica de sol-gel com a electrofiação em que os precursores foram o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e o $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$. Os materiais de partida são preparados em 2-metoxietano. A mistura dos precursores foi colocada na estufa a 80°-90 °C por 48 h, para obter um precursor com adequada viscosidade. De seguida, foi adicionado um polímero

de alto peso molecular sob agitação durante 10 h do qual se fez electrofiação. Depois da sinterização obtiveram fibras de HAp pura com 10 mm de comprimento e 10-30 nm de diâmetro e ainda obtiveram grãos de HAp nas fibras com 1 μm (Wu, et al., 2004).

Kim e colaboradores desenvolveram dois caminhos para a produção de fibras de HAp que combinam a electrofiação e sol-gel. No primeiro processo os precursores foram $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ambos em solução aquosa. A gelatina é o polímero adjuvante da electrofiação (Kim, et al., 2005). Este processo de sol-gel tem um problema evidente: é necessário um controlo rigoroso do pH, que deve permanecer constante durante reacção, uma vez que a redução do pH leva à formação de estruturas apatíticas deficientes em cálcio. Além disso, a formação de hidroxiapatite não está completa até à fase final de sinterização (Jillavenkatesa, et al., 1998). Por outro lado no segundo processo utiliza-se o sol-gel como precursor para produção da apatite, o sol é resultante da reacção do $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ em etanol com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 1/4 etanol/água e colocado a envelhecer durante 10 dias para a indução da gelificação. Depois deste envelhecimento é adicionado ao sol o polivinil butirato. As fibras produzidas apresentaram um diâmetro 240 nm-1,55 μm que pode ser ajustado através da concentração do sol de partida (Kim, et al., 2006a). Este processo possui a desvantagem de que o tempo de envelhecimento é muito longo.

Mais tarde Kim e colaboradores desenvolveram um novo método que consistia em colocar a HAp biocerâmica numa suspensão de PLA. Para a produção de HAp utilizaram o procedimento descrito em (Kim, et al., 2006a). A estratégia seguida foi a introdução de um surfactante, ácido hidroxiesteárico (HSA), de forma a fazer a ponte entre os póis de HAp hidrofílicos e a mistura hidrofóbica PLA – clorofórmio. A solução precursora da electrofiação é então composta por póis de HAp dispersos em HSA e completamente homogéneos em PLA. Este método produziu fibras de HAp com 1 – 2 μm . Ensaios efectuados com células mostram adesão e proliferação celular (Kim, et al., 2006b).

Xu e colaboradores descrevem fibras compósitas de nanopartículas de PLA-g-HAp e PLA, com um teor baixo de nanopartículas PLA-g-HAp. Cerca de 4% destas nanopartículas encontram-se uniformemente dispersas nas fibras formadas e exibem maior resistência mecânica em comparação com as fibras de PLA e de mistura de HAp/PLA. Quando o teor de

PLA-g-HAp aumentou, acumulou-se nanopartículas o que resultou na deterioração das propriedades mecânicas das fibras compósitas (Xu, et al., 2007).

Dai e colaboradores produziram fibras de HAp, no qual o sol precursor foi preparado fazendo reagir $(C_2H_5O)_3PO$ e $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ em água. A solução de PVA foi preparada também em água e adicionada ao sol. As fibras foram sinterizadas a $600^\circ C$ para a obtenção de fibras de HAp puras (Dai, et al., 2007a; Dai, et al., 2007b; Dai, et al., 2008).

Teng e colaboradores fabricaram fibras em que a nano-HAp foi adicionada a uma solução de colagénio. As fibras compósitas apresentam um diâmetro de cerca de 60 nm, em que os nanocristais de HAp se encontram embutidos na matriz de colagénio sem aglomeração (Teng, et al., 2008).

Y. Zhang e colaboradores referem um novo método de fabricar fibras nanocompósitas de HAp/CTS, em que o PEO é o adjuvante. A HAp foi sintetizada usando os precursores $Ca(OH)_2$ e H_3PO_4 , numa razão molar $Ca/P = 1,67$. As fibras de HAp/CTS apresentaram um diâmetro de $214 \pm 25 nm$ (Zhang, et al., 2008).

Bishop e colaboradores demonstraram a produção de fibras de HAp pela mistura de pós de HAp com soluções de PVP e CA, utilizando etanol para o caso do PVP e etanol e acetona para o caso do CA. Os autores sinterizaram as fibras resultante a $600^\circ C$ e obtiveram fibras com diâmetro ligeiramente inferior a $1 \mu m$ e comprimentos na ordem de 10 a $50 \mu m$ (Bishop, et al., 2006).

3. Procedimento Experimental

A figura 3.1 apresenta os procedimentos experimentais, materiais e métodos de experimentação que permitiram produzir e caracterizar as fibras de hidroxiapatite, bem como o método precursor que lhe deu origem, o sol-gel.

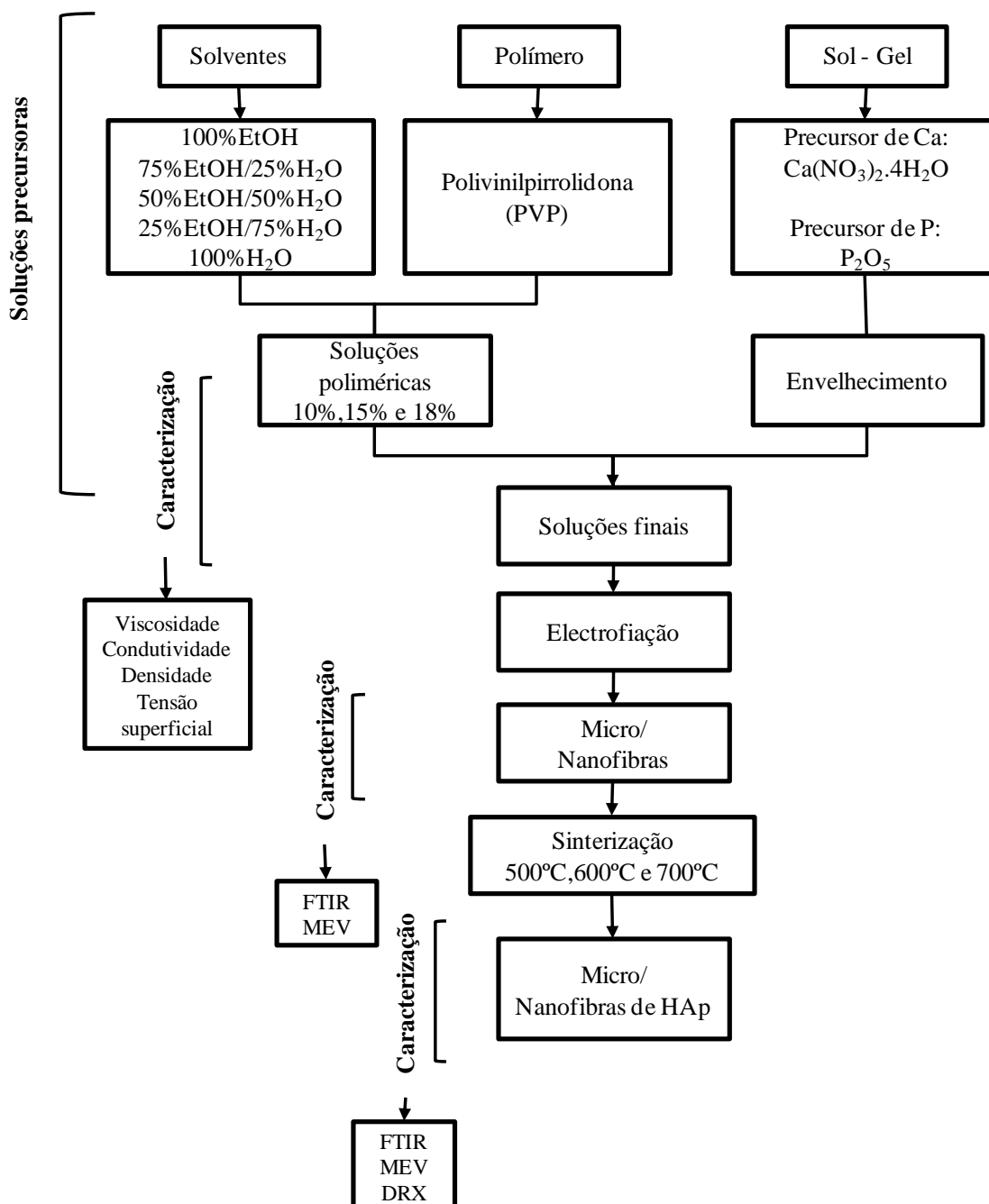


Figura 3.1 – Esquema geral do procedimento experimental para a produção das fibras de HAp.

Com base em estudos anteriores efectuados por Kim e colaboradores (Kim, et al., 2004), Feng e colaboradores (Feng, et al., 2005), Fathi e colaboradores (Fathi, et al., 2007; Fathia, et al., 2008) e Bishop e colaboradores (Bishop, et al., 2006) desenvolveu-se um novo método de produção fibras de HAp. Neste trabalho fibras de HAp foram produzidas pela combinação das técnicas sol-gel e electrofiação. No processo de sol-gel os precursores utilizados foram o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o nitrato de cálcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), ambos em solução etanólica. As duas soluções foram misturadas numa proporção molar Ca/P de 1,67 e desta mistura resultou um sol. Depois disso, este sol, foi adicionado a soluções com três concentrações de polímero, o polivinilpirrolidona (PVP). O processo sol-gel, em geral, exige um rigoroso controlo pH, agitação vigorosa e um longo tempo de hidrólise. Mas com esta técnica simples gerar-se um gel de base não-alcóxida utilizando precursores baratos, sem controlo de pH e fácil de ser executada. Mais importante ainda, formação de gel foi conseguida sem a utilização de um catalisador (Fathi, et al., 2007). A escolha do PVP foi devido à sua longa e segura aplicação em biomédica / farmacêutica (Guowei, et al., 2007), tendo sido utilizado como expansor de plasma sanguíneo em vítimas de trauma após a primeira metade do século 20. Além disso, é biocompatível, inócuo e seguro.

3.1. Produção das soluções precursoras

A tabela 3.1 apresenta as notações utilizadas para cada uma das amostras, bem como a sua constituição, para que seja mais fácil a sua identificação no decorrer do presente estudo.

Tabela 3.1 – Resumo da constituição das amostras e respectiva designação

Solução polimérica inicial					Solução final	
[PVP] (%)	m _p (g)	Solvente (v/v) (%)	m _s (g)	Amostra	sol / solução polimérica inicial (%)	Amostra ³
10	5,01	EtOH	45,04	10A	50/50	10Af
	5,01	75EtOH/25H ₂ O	45,03	10B		10Bf
	5,00	50EtOH/50H ₂ O	45,05	10C		10Cf
	5,00	25EtOH/75H ₂ O	45,01	10D		10Df
	5,01	H ₂ O	45,02	10E		10Ef
15	7,50	EtOH	42,51	15A	50/50	15Af
	7,51	75EtOH/25H ₂ O	42,51	15B		15Bf
	7,50	50EtOH/50H ₂ O	42,52	15C		15Cf
	7,50	25EtOH/75H ₂ O	42,50	15D		15Df
	7,50	H ₂ O	42,52	15E		15Ef
18	9,00	EtOH	41,05	18A	50/50	18Af
	9,00	75EtOH/25H ₂ O	41,04	18B		18Bf
	9,00	50EtOH/50H ₂ O	41,04	18C		18Cf
	9,00	25EtOH/75H ₂ O	41,12	18D		18Df
	9,00	H ₂ O	41,13	18E		18Ef

³ Notas: Todas as % são em p/p, excepto a % de solvente; []= Concentração.

3.1.1. Preparação do sol inicial

O método de sol-gel utilizado tem uma base não – alcóxida, sem necessidade de controlo de pH, sem agitação turbulenta, com hidrólise dos fosfatos imediata e sem a utilização de catalisadores. Utilizou-se este método baseado no artigo de Feng e colaboradores (Feng, et al., 2005), ao qual se efectuaram algumas alterações, nomeadamente a temperatura e tempo de envelhecimento do sol.

a) Reagentes:

Neste método sol-gel utilizaram-se os precursores de fósforo e cálcio numa razão molar de Ca/P=1,67 e como solvente o etanol. As marcas e purezas dos reagentes são:

- Pentóxido de fósforo: P_2O_5 , Sigma-Aldrich pureza=p.a ASC>98%
- Nitrato de cálcio: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Panreac pureza=p.a – ASC
- Etanol absoluto: CH_3CH_2OH , Panreac pureza= p.a - 99,5%

Na preparação deste método sol-gel variaram-se alguns parâmetros para se poder perceber qual ou quais as condições óptimas, que no final do processo resultariam num sol precursor de boa qualidade.

b) Variação dos parâmetros:

- Sem refluxo com agitação 24h
- Em repouso 24h ou 10 dias
- Com refluxo a 35°C durante 24h

3.1.2. Técnica experimental:

1. O precursor de fósforo foi preparado pela dissolução de 7,10g de pentóxido de fósforo num volume parcial de 100ml de etanol. O solvente foi vertido lentamente, porque a reacção entre o etanol e o pentóxido de fósforo é bastante exotérmica e liberta vapores

tóxicos, pois o etanol utilizado não é anidro. A quantidade de água presente no etanol é suficiente para que algum pentóxido de fósforo se transforme em ácido ortofosfórico e este se liberte na sua forma gasosa.

2. Colocou-se a solução sob agitação até à dissolução completa do sólido.
3. Preparou-se uma solução precursora de cálcio em que se dissolveu 39,47g de nitrato de cálcio tetra-hidratado num volume parcial de 100ml de etanol.
4. A solução precursora de cálcio foi adicionada à solução precursora de fósforo. Esta mistura, ou sol, sofreu envelhecimento em condições variáveis: à temperatura ambiente sob agitação 24h, em repouso durante 24h ou 10 dias e por fim em agitação durante 2h e depois colocada em refluxo a 35°C durante 24h.

3.1.3. Preparação das soluções poliméricas

A preparação das soluções poliméricas é um passo importante para a electrofiação porque são as soluções poliméricas os adjuvantes para a electrofiação.

a) Reagentes:

Nas soluções poliméricas utilizaram-se os seguintes reagentes:

- Polivinilpirrolidona (PVP): $(C_6H_9NO)_n$, Aldrich $M_w=1.300\,000\text{g/mol}$
- Etanol absoluto : CH_3CH_2OH , Panreac pureza= p.a - 99,5%
- Água destilada

Na preparação das soluções poliméricas variaram-se dois parâmetros: a concentração inicial de polímero adjuvante da electrofiação e o solvente inicial usado na sua preparação, de forma a compreender a sua influência, quer quando as soluções poliméricas são misturadas com o sol, quer nas características das fibras de HAp finais.

b)Variação dos parâmetros:

- Concentração inicial do polímero (10% de PVP, 15% de PVP e 18%PVP)
- Solvente inicial (100%EtOH, 75%EtOH/25%H₂O, 50%EtOH/50%H₂O, 25%EtOH/75% H₂O e 100 %H₂O)

c)Técnica experimental:

1. Preparam-se soluções de poliméricas de PVP em massa de PVP/massa de solvente com uma massa final de 50g.
2. Os diversos solventes foram adicionados ao PVP até que o polímero se encontre completamente dissolvido, este procedimento deu origem às soluções poliméricas (ver tabela 4.1).

3.1.4. Preparação das soluções finais

As soluções finais foram preparadas numa fracção de 50% em massa de solução polimérica e 50% em massa de sol, num total de 20g de solução final.

3.1.5. Ensaio de caracterização

Como foi referido no capítulo 2 as características das soluções têm um papel fundamental para o bom funcionamento da técnica de electrofiação. Assim, caracterizam-se as soluções poliméricas nos diversos solventes, as soluções finais, e o sol. Com o objectivo de avaliar a repercussão das variações dos parâmetros, nas fibras de HAp.

3.1.5.1. Densidade e Tensão Superficial

Este parâmetro é essencial para a determinação da tensão superficial.

Foram avaliadas as densidades das amostras colocando cerca de 5ml de amostra no tensiómetro KSV Sigma702 Tensiometer.

A força que existe à superfície de líquidos em repouso é denominada tensão superficial. Esta tensão superficial é devida às fortes ligações intermoleculares, as quais dependem das diferenças eléctricas entre as moléculas, e pode ser definida como a força por unidade de comprimento que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra.

As medições foram efectuadas pelo método da gota suspensa num goniómetro KSV CAM 100 System, apesar de este método apresentar medições com alguma imprecisão, é o mais adequado para soluções viscosas. As medidas foram efectuadas carregando uma seringa de 1ml com as soluções em causa e medindo a geometria de uma gota formada que teria um volume entre 3 e 7 μL . Foram efectuadas 6 medições para cada solução.

3.1.5.2. Condutividade

A condutividade eléctrica é definida como a habilidade de uma substância de conduzir corrente eléctrica, com os iões como os principais agentes condutores. Resulta da soma das contribuições de todos os iões presentes, da concentração destes e da facilidade com que se movimentam na solução. A condutividade resulta quase sempre de um processo de dissolução em água que envolve em muitos casos a dissociação de moléculas em iões. Os fragmentos dissociados são carregados electricamente e podem transportar corrente eléctrica.

Para a determinação da condutividade das soluções foi utilizado um aparelho HANNA Instruments HI 4521, que mede a condutividade a uma temperatura de referência 25°C. Foram efectuadas 3 medições para cada solução.

3.1.5.3. Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a facilidade de escoar continuamente sob a acção de uma tensão de corte externa e, do

ponto de vista físico, é um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido.

Para a caracterização reológica das soluções utilizou-se o reómetro Bohlin Gemini HR^{nano} da Malvern. Neste trabalho, as determinações da viscosidade das soluções ocorreram à temperatura de 25°C, em estado estacionário. Todas as medições foram medidas em modo contínuo para taxas de corte entre 0,1s⁻¹ e 1000s⁻¹.

3.2. Produção das Fibras de HAp

Na figura 3.2 encontra-se um esquema da montagem do processo de electrofiação.

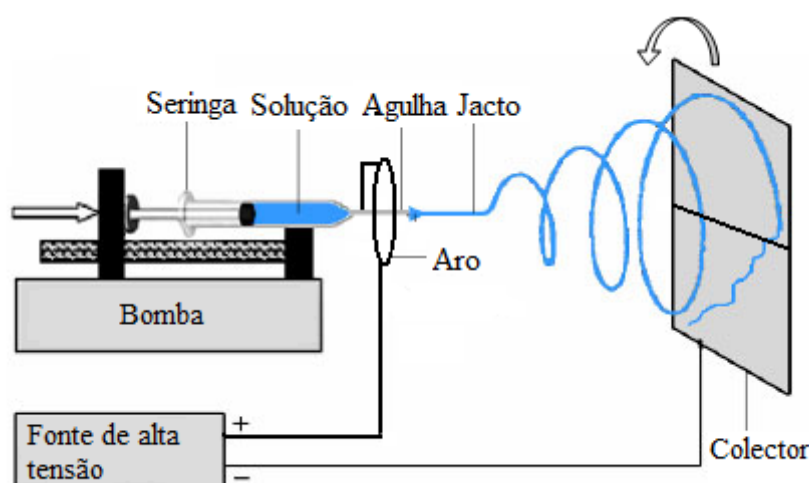


Figura 3.2 – Montagem experimental utilizada na produção das fibras de HAp.

No presente trabalho, o colector é uma grelha de alumínio com as dimensões apresentadas na figura 3.3, colocado em movimento rotativo a 100rpm. Com o objectivo de uniformizar o campo eléctrico, foi usado um anel com um diâmetro interno de 16,5cm, colocado ao mesmo potencial da agulha (21G – diâmetro externo de 0,813mm). O caudal constante foi garantido pelo uso de uma bomba de infusão (Kd scientific model 100 serie). Para gerar o potencial foi utilizada uma fonte de alta tensão GlassMan High Voltag, inc serie EL (0-30kV). As fibras

foram produzidas fazendo variar o potencial (entre 10kV e 20kV) e o caudal de injeção (entre 0,05 ml/h e 0,15ml/h. A distância entre o alvo e a agulha foi mantida constante igual a 15cm. As fibras foram colectadas entre 2h a 5h.

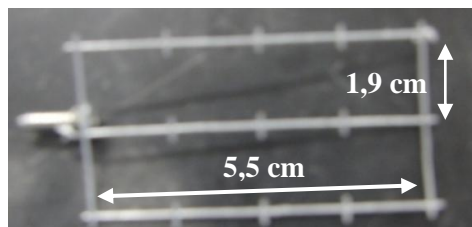


Figura 3.3 – Colector.

Para produção de fibras de HAp, as membranas obtidas foram sinterizadas (forno Termo lab MLM) de acordo com o seguinte procedimento:

1. Aquecimento a uma taxa de 2°C/min até aos 350 °C;
2. Patamar de 2h a 350 °C;
3. Aquecimento a uma taxa de 10°C/min até Ts (500°C, 600°C ou 700°C);
4. Patamar de 30min a Ts.

3.2.1. Ensaio de caracterização

3.2.1.1. Análise de MEV (Microscopia electrónica de varrimento)

O microscópio electrónico de varrimento (MEV) utiliza electrões para formar uma imagem. Tem muitas vantagens sobre os microscópios tradicionais. O MEV possui uma grande profundidade de campo, o que permite observar melhor a topologia da amostra. Porque o MEV usa o varrimento de um feixe de electrões sobre uma amostra, em vez de lentes para formar uma imagem, existe maior controlo do grau de ampliação.

MEV-“EDS” é o nome da análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X realizada por meio de MEV. Ela permite verificar a composição química elementar de uma amostra.

Para avaliar a morfologia das fibras obtidas pelas diferentes soluções, e a influência da variação de parâmetros de produção, foi utilizada a técnica de MEV. As fibras de polímero+HAp e de HAp sinterizadas foram observadas nos Microscópios Electrónicos de Varrimento, Hitachi S-2400 Scanning Electron Microscope (energia=25kV) e no Zeiss modelo DSM 962 (energia =5kV). A composição química elementar das fibras de HAp foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). As amostras foram revestidas com ouro antes da sua observação.

A partir das imagens de MEV obteve-se também a distribuição de diâmetros das fibras, pelo tratamento de imagem com o programa Image.

3.2.1.2. Análise de DRX (Difracção de raios – X)

As amostras foram caracterizadas por difracção de raios – X difractómetro “MiniFlex+” Desktop X-ray, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418\text{\AA}$). O potencial de aceleração utilizado foi de 30kV e um feixe de corrente de 15mA. O varrimento foi efectuado, tendo em conta a posição dos picos mais importantes da HAp entre $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e estes picos foram comparados com as fichas JCPDS: #09-0432, #09-0169 e #37-1497.

Para análise por DRX, as membranas sinterizadas foram previamente moídas.

Utilizou-se a fórmula de Scherrer para determinar o tamanho da cristalite, a partir da difracção de raios – X (Equação 3.1).

$$t_c(\text{nm}) = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde:

t_c é o tamanho do cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios – X;

β é a largura do pico de difração de maior intensidade, medida à meia altura;

θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade;

3.2.1.3. Análise de FTIR (Espectroscopia de infra-vermelho de transformada de Fourier)

O espectro vibracional de uma molécula é considerado uma propriedade física única e característica dessa molécula. Ligações moleculares vibram em frequências diferentes dependendo dos elementos e o tipo de ligações. Para uma mesma ligação, há várias frequências específicas de vibração. De acordo com a mecânica quântica, essas frequências correspondem ao estado fundamental (menor frequência) e a vários estados excitados (frequências mais elevadas). Uma maneira de fazer com que a frequência de uma vibração molecular aumente é excitar a ligação, por absorção de energia da luz (<http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm>). O FTIR é muito útil para a identificação de compostos químicos orgânicos ou inorgânicos. Pode ser utilizada para quantificar alguns componentes de uma mistura desconhecida. Ela pode ser aplicada à análise de sólidos, líquidos e gases. O termo *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) refere-se a um desenvolvimento relativamente recente na forma como os dados são colectados e convertidos num padrão de interferência de um espectro. O FTIR é talvez a mais poderosa ferramenta para identificar os tipos de ligações químicas (grupo funcional). O comprimento de onda de luz absorvida é característico da ligação química. O FTIR foi usado para a determinação da presença de grupos funcionais, quer do polímero, quer das fibras antes e após tratamento térmico, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Utilizou-se o espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR. As amostras utilizadas foram as próprias membranas e o intervalo espectral varrido foi de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} .

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo pretende-se mostrar os resultados obtidos e discuti-los comparando-os com os já existentes na literatura.

4.1. Caracterização das soluções precursoras

4.1.1. Condições de preparação do sol inicial

O sol estudado tem por base um método extremamente simples mas dependente das condições de preparação, pois consoante a temperatura e tempo de envelhecimento do sol pode-se produzir um sol fluído e transparente ou “sólido” e esbranquiçado.

Sem refluxo



Figura 4.1 – Aspecto do sol ao final de 24h sob agitação e sem qualquer aquecimento.

De forma a iniciar o estudo do sol, foi preparada uma solução sob agitação durante 24h, à temperatura ambiente. As soluções precursoras foram preparadas em paralelo, misturadas e colocadas em agitação magnética lenta (cerca de 60 rpm) durante 24h, num recipiente fechado. O sol apresentava-se, após as 24h, fluído e translúcido (figura 4.1). Verificou-se que a viscosidade aparente do sol teve um aumento em relação ao observado nos primeiros minutos. Assim, para verificar se a viscosidade continuaria a aumentar deixou-se o sol sob agitação mais 48h e verifica-se que tal não acontece. Esta solução apresenta características de

formação de HAp, ficando ao longo do tempo cada vez mais esbranquiçada. Provavelmente nos primeiros minutos de agitação do sol começa a formar-se o gel e por isso a viscosidade da solução aumenta, mas com a agitação frequente o gel que está a ser formado é imediatamente destruído, por quebra de parte da sua rede tridimensional. Este gel deve ter a sua estrutura composta por ligações extremamente fracas, sendo considerado um gel físico, tal como se mostra adiante (§ 4.1.2). Pode assim afirmar-se que a agitação prolongada atrasa ou inibe a total gelificação. Tal é favorável para a preparação das soluções precursoras da electrofiação, pois pretende-se que o sol não tenha uma viscosidade muito elevada para que não condicione a electrofiação.

Repouso durante 24h ou 10 dias

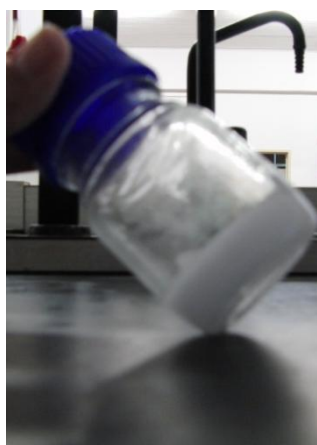


Figura 4.2 – Aspecto do sol ao final de 10 dias em repouso.

De forma a perceber o que acontecia quando não ocorria agitação do sol, após a sua preparação, efectuou-se o estudo do sol durante 24h e 10 dias em repouso. As soluções precursoras preparadas em simultâneo e misturadas durante 2h com agitação magnética lenta (cerca de 60 rpm), num recipiente fechado. Posteriormente, foi dividido em duas partes, uma delas foi mantida durante 24h em repouso e a outra durante 10 dias. Ao fim das 24h, o sol apresentava-se com uma viscosidade consideravelmente mais elevada do que a inicial e translúcido. A viscosidade aparente é no entanto mais elevada do que o observado quando o sol é colocado 24h sob agitação: é, então, reforçada a ideia de que a agitação “quebra” a

gelificação do sol, por outro lado em repouso esta segue o seu curso normal. Após os 10 dias em repouso observou-se um gel completamente sólido, homogéneo e esbranquiçado (figura 4.2). Assim, quer o procedimento de 24h em repouso, quer o de 10 dias são inadequados para a preparação do sol a utilizar nas soluções precursoras de electrofiação, por apresentarem uma viscosidade pouco apropriada.

Sol com refluxo a 35°C durante 24h

Foi efectuado um aquecimento do sol sob refluxo durante 24h a 35°C. Durante este procedimento obtém-se um fluido com aspecto esbranquiçado com um precipitado branco cristalino nas paredes do balão. O objectivo deste procedimento seria aumentar a viscosidade do sol e promover a reactividade entre os precursores nitrato de cálcio e pentóxido de fósforo por aplicação de energia ao sistema, acelerando a reacção. O refluxo aumenta a colisão entre as espécies de fósforo em solução (activando-as) e os iões dissociados da solução alcoólica de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pois aumenta a entropia do sistema, contudo o que se verifica é a acumulação de um precipitado branco nas paredes do balão.

Face ao que foi referido a preparação do sol a usar nas soluções precursoras de electrofiação foi feita sem refluxo e a temperatura ambiente.

4.1.2. Caracterização química do processo sol-gel

Para conhecer o processo sol-gel é importante o tipo de sistema envolvido (via coloidal ou via polimérica), e a natureza química dos compostos envolvidos.

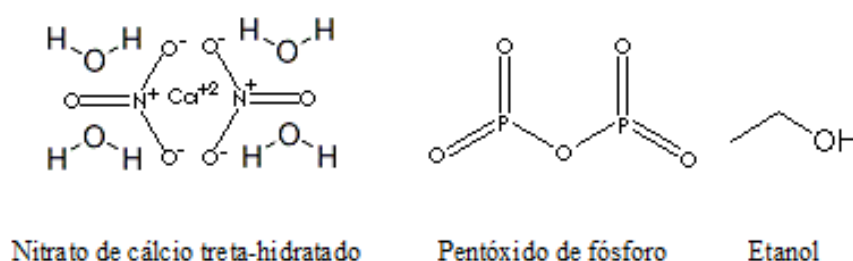


Figura 4.3 – Estruturas químicas dos compostos químicos envolvidos no processo de sol-gel.

Na figura 4.3 apresentam-se as espécies químicas envolvidas no sol-gel estudado. O sistema sol-gel proposto é a mistura de dois compostos inorgânicos o pentóxido de fósforo e o nitrato de cálcio tetra-hidratado. As soluções de pentóxido de fósforo em etanol contêm três espécies fosforadas: H_3PO_4 , $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{OR})$ e $\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})_2$, que se caracterizam por serem muito reactivas, moderadamente reactivas e quase inertes, respectivamente (Weng, et al., 1998b). O nitrato de cálcio tetra-hidratado é um sal inorgânico em que os iões de nitrato são agentes oxidantes que favorecem algumas reacções de decomposição, nomeadamente de decomposição de grupos etilo.

Um possível conjunto de reacções químicas para formação de HAp a partir deste sistema é apresentado de seguida (Song, et al., 2002):



Para um intervalo de temperatura entre 200 e 500 °C:

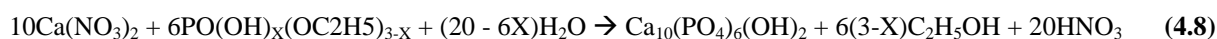
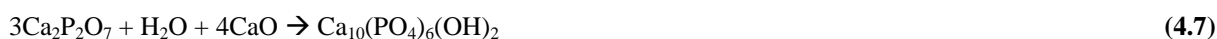


Figura 4.4 – Possível conjunto de reacções do sistema.

Kim e colaboradores propuseram um mecanismo para todo o processo químico envolvido neste sistema sol-gel. O P_2O_5 reage com o álcool para formar o oxi-alcóxido $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$ com libertação de água, que por sua vez hidrolisa parcialmente o precursor oxi – alcóxido formado, dando origem a hidroxil-alcóxido. A presença deste em si não é suficiente para formar um gel o que indica a importância do papel do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ou seja, o nitrato promove a gelificação, provavelmente, porque em solução alcoólica geram-se sais alcóxidos de nitrato que participam na formação da rede do gel em que ocorre também a hidrólise parcial dos precursores de fósforo. Uma vez que o nitrato de cálcio não é todo transformado

em alcoxi-nitratos, o que não reage cristaliza em sal e manifesta-se no gel resultante, que só desaparece aquando da sinterização (Kim, et al., 2004). O consumo incompleto do nitrato de cálcio é atribuído principalmente à fraca reactividade dos grupos OEt do precursor de fósforo. (Weng, et al., 1998a)

De forma a determinar a natureza do gel formado Liu e colaboradores (Liu, et al., 2002) sugerem que se disperse um pouco deste num meio aquoso. Um gel fraco composto por ligações físicas entre as moléculas, dissocia-se facilmente num meio dieléctrico como a água. Por outro lado, um gel polimérico possui ligações covalentes o que torna mais difícil a sua dissociação em água. Se ocorrer dissociação é importante avaliar se as soluções passam de transparentes a translúcidas, pois tal pode ser indicativo de um aumento das partículas em solução e sua aglomeração (de dimensões na ordem dos 150nm). Géis coloidais apresentam partículas na ordem dos 8-10nm e com aumento das partículas em solução para ordens de 150nm a dispersão da luz é maior e as soluções tornam-se translúcidas. Neste caso, as forças de Van der Waals passam a não serem as únicas forças responsáveis pela aglomeração das partículas. Além disso, estes géis apresentam termoreversibilidade (Liu, et al., 2002) . O gel obtido neste trabalho apresenta estas características.

4.1.3. Condutividade, Densidade e Tensão superficial

Estes parâmetros têm um papel fundamental para a electrofiação e por isso o seu estudo foi efectuado para as soluções poliméricas, sol e soluções finais.

4.1.3.1. Soluções poliméricas e sol

As incertezas apresentadas nas tabelas foram calculadas da seguinte forma:

$$\frac{\sigma.t}{\sqrt{N}} \quad (4.9)$$

onde, σ é o desvio padrão, t é o t de *student* para um intervalo de confiança de 99,5% e N é o número de medições efectuadas.

Na tabela 4.1 apresentam-se a condutividade, densidade e tensão superficial para as soluções poliméricas.

Tabela 4.1 – Parâmetros estudados para as diversas soluções poliméricas iniciais e sol.

Amostra	Condutividade (mS/cm) (T=25°C)	Densidade⁴ (kg/l) (T=20°C)	Tensão superficial (mN/m) (T=20°C)
10A	$1,05 \times 10^{-3} \pm 2,01 \times 10^{-5}$	0,817	$22,62 \pm 1,03$
10B	$1,51 \times 10^{-3} \pm 2,63 \times 10^{-4}$	0,887	$25,24 \pm 1,03$
10C	$6,312 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-4}$	0,946	$29,96 \pm 1,19$
10D	$7,95 \times 10^{-3} \pm 2,70 \times 10^{-4}$	0,987	$39,15 \pm 1,07$
10E	$10,88 \times 10^{-3} \pm 4,19 \times 10^{-3}$	1,017	$62,79 \pm 1,14$
15A	$0,513 \times 10^{-3} \pm 1,84 \times 10^{-4}$	0,835	$18,31 \pm 0,22$
15B	$1,45 \times 10^{-3} \pm 2,32 \times 10^{-4}$	0,906	$21,00 \pm 0,56$
15C	$3,15 \times 10^{-3} \pm 8,60 \times 10^{-4}$	0,962	$24,92 \pm 0,69$
15D	$8,26 \times 10^{-3} \pm 2,58 \times 10^{-3}$	1,003	$31,95 \pm 0,33$
15E	$15,95 \times 10^{-3} \pm 5,07 \times 10^{-3}$	1,028	$51,19 \pm 0,88$
18A	$0,49 \times 10^{-3} \pm 3,50 \times 10^{-5}$	0,846	$19,05 \pm 0,91$
18B	$1,29 \times 10^{-3} \pm 8,50 \times 10^{-4}$	0,914	$21,15 \pm 0,70$
18C	$2,60 \times 10^{-3} \pm 5,96 \times 10^{-4}$	0,970	$25,41 \pm 1,17$
18D	$7,57 \times 10^{-3} \pm 8,90 \times 10^{-4}$	1,010	$33,01 \pm 1,34$
18E	$19,09 \times 10^{-3} \pm 9,36 \times 10^{-3}$	1,039	$45,36 \pm 1,43$
sol	$4,52 \pm 0,95$	1,026	$20,54 \pm 0,12$

A tabela 4.1 mostra a variação da condutividade quer em função do solvente utilizado quer em função da concentração de polímero. Verifica-se, para a mesma concentração, que com o aumento da quantidade de água no solvente (A – solvente é etanol, E – solvente é água, B a D – proporções etanol água definidas na tabela 3.1) aumenta a condutividade, pois a condutividade do etanol puro é mais baixa do que a água pura. Por outro lado, quando se aumenta a concentração de polímero diminui a condutividade, porque sendo o PVP um

⁴ O erro associado ao aparelho = $\pm 0,001$.

polímero não condutor aumentando a quantidade deste em relação ao solvente, a condutividade tende a diminuir.

O sol, possui uma condutividade bastante elevada, provavelmente devido ao facto de resultar da reacção entre um sal e um óxido. O nitrato de cálcio não reage completamente (Kim, et al., 2004; Fathi, et al., 2007) e porque durante a reacção dos precursores do sol-gel existe formação de água, o sal em excesso continuará a dissociar-se, aumentando a condutividade da solução.

No que diz respeito à densidade verifica-se o seu aumento, quer com a quantidade de água no solvente, quer com a concentração de polímero na solução, pois água é mais densa que o etanol e quanto mais quantidade de polímero mais densa será a solução em causa (por exemplo 15A>10A e 18E>18D).

A densidade do sol deve-se essencialmente à formação da hidroxiapatite que vai sendo formada durante o processo.

A tensão superficial, para a mesma concentração de polímero, aumenta com o aumento da quantidade de água no solvente. No entanto esta variação não é linear, uma vez que a tensão superficial para soluções em que o solvente seja uma mistura não é uma simples função da tensão superficial dos componentes puros. Num sistema orgânico-aquoso, uma pequena quantidade de líquido orgânico é susceptível de afectar significativamente a tensão superficial da mistura. Isto deve-se ao comportamento hidrofóbico de uma pequena quantidade de moléculas orgânicas (neste caso o etanol), que tendem a ser empurradas para a superfície da água. Assim, a composição da superfície é diferente da composição do resto da mistura (Ramakrishna, et al., 2005).

O sol apresenta uma tensão superficial baixa e mais aproximada à tensão superficial do etanol a 20°C que é 22,10 mN/m do que à da água que é de 72,80mN/m, provavelmente porque o solvente utilizado para a preparação do sol é etanol e a água que se forma no processo não é suficiente para aumentar a tensão superficial.

4.1.3.2. Soluções finais

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se as propriedades das soluções finais, obtidas pela mistura das soluções poliméricas com o sol.

Tabela 4.2 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 10%PVP nos diversos solventes + sol.

Amostra	Condutividade (mS/cm) (T=25°C)	Densidade ⁵ (kg/l) (T=20°C)	Tensão superficial (mN/m) (T=20°C)
10Af	Solução precipita		
10Bf	7,07±0,32	0,951	20,00±0,36
10Cf	12,44±0,40	0,987	21,36±0,34
10Df	18,41±0,55	1,019	22,67±0,28
10Ef	26,09±0,73	1,043	24,34±0,48

Tabela 4.3 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 15%PVP em diversos solventes + sol.

Amostra	Condutividade (mS/cm) (T=25°C)	Densidade ⁵ (kg/l) (T=20°C)	Tensão superficial (mN/m) (T=20°C)
15Af	Solução precipita		
15Bf	7,28±0,18	0,964	16,66±0,69
15Cf	11,06±1,11	0,997	17,76±0,32
15Df	16,94±0,55	1,028	19,10±0,08
15Ef	23,08±0,45	1,052	20,25±0,07

Tabela 4.4 – Parâmetros estudados para uma concentração inicial de 18%PVP em diversos solventes + sol.

Amostra	Condutividade (mS/cm) (T=25°C)	Densidade ⁵ (Kg/l) (T=20°C)	Tensão superficial (mN/m) (T=20°C)
18Af	Solução precipita		
18Bf	6,02±0,16	0,970	28,81±0,54
18Cf	10,74±0,78	1,001	30,40±0,24
18Df	15,95±0,34	1,029	31,72±0,22
18Ef	21,52±0,72	1,053	34,25±0,60

⁵ O erro associado ao aparelho = ± 0,001.

Tendo em conta as tabelas 4.2 a 4.4 verifica-se que de uma forma geral que a condutividade aumenta com o aumento de água no solvente das soluções poliméricas (ex. 15Bf < 15Cf), tal como anteriormente foi verificado. No entanto, comparando as tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 observa-se que a condutividade das soluções finais (tabelas 4.2 a 4.4), para a mesma concentração, é muito superior quer às condutividades das soluções poliméricas que lhes deram origem, quer à condutividade do sol. Tal explica-se com base na reacção que ocorre no sol. Como já foi referido, a reacção entre o nitrato de cálcio e o pentóxido de fósforo não é completa (Weng, et al., 1998a) (Kim, et al., 2004), e existe excesso de nitrato de cálcio no sol formado. Provavelmente aquando da mistura do sol com as soluções poliméricas o excesso de nitrato de cálcio em contacto com os solventes das soluções poliméricas se dissocia completamente e faça aumentar a condutividade das soluções finais quer em relação ao sol, quer em relação às soluções poliméricas que lhe deram origem. Por outro lado, a condutividade diminui, com o aumento da concentração de polímero (para o mesmo solvente), o que pode ter origem numa menor concentração de iões em solução provenientes da dissociação do solvente. O que também pode influenciar a diminuição da condutividade com o aumento da concentração é o facto de alguns iões cálcio em excesso poderem complexar com o polímero PVP. A figura 4.5 mostra a estrutura do polímero PVP e a figura 4.6 mostra a possível complexação do ião cálcio com o polímero.

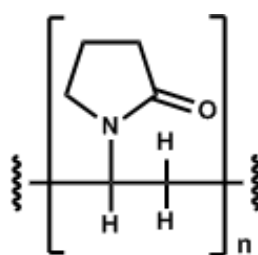


Figura 4.5 – Representação do polímero de PVP.

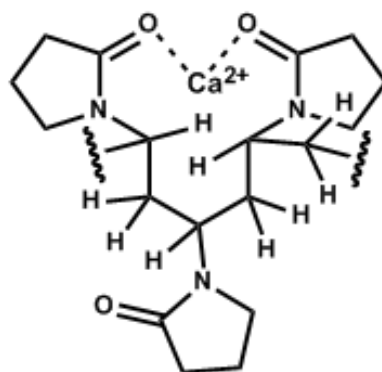


Figura 4.6 – Representação da possível complexação do PVP com o íão cálcio.

A tensão superficial das soluções finais é uma medida bastante importante já que influenciará a qualidade das fibras, como foi referido na secção 2.4.1.4.

Haghi e colaboradores referem que a tensão superficial é provavelmente uma função da composição do solvente, independente da concentração das soluções em causa. Logo, diferentes proporções de solventes podem contribuir para diferentes tensões superficiais. No entanto, um solvente ou mistura com tensão superficial menor, não é necessariamente sempre mais adequado para a electrofiação (Haghi, et al., 2007). Isto acontece com as soluções finais de 10% de PVP (tabela 4.2) que apresentam valores de tensão superficial relativamente baixos, mas que não permitem produzir fibras. Tal como já se tinha verificado para as soluções poliméricas, para igual concentração de polímero, as soluções finais apresentam tensões superficiais maiores quando a quantidade de água é maior (ex. 18Cf<18Df).

4.1.4. Viscosidade

4.1.4.1. Soluções poliméricas e sol

A figura 4.7 apresenta a curva de fluxo para as soluções poliméricas com solventes puros etanol (A) e água (B).

Da figura 4.7 verifica-se que para todas as concentrações de PVP a viscosidade é maior se o etanol for o solvente da solução polimérica, sendo esta diferença mais notória nas soluções de

10% de PVP. Para maiores concentrações de polímero em solução, há maior interacção entre as cadeias poliméricas (entrelaçamentos), sendo esta a responsável pela viscosidade da solução polimérica. Por este motivo, se verifica uma menor diferença entre a viscosidade das soluções aquosas (E) e etanólicas (A), para igual concentração, quando a quantidade de polímero maior. De igual forma, o maior número de entrelaçamentos existentes para maiores concentrações de polímero será responsável pelo aumento da viscosidade das soluções.

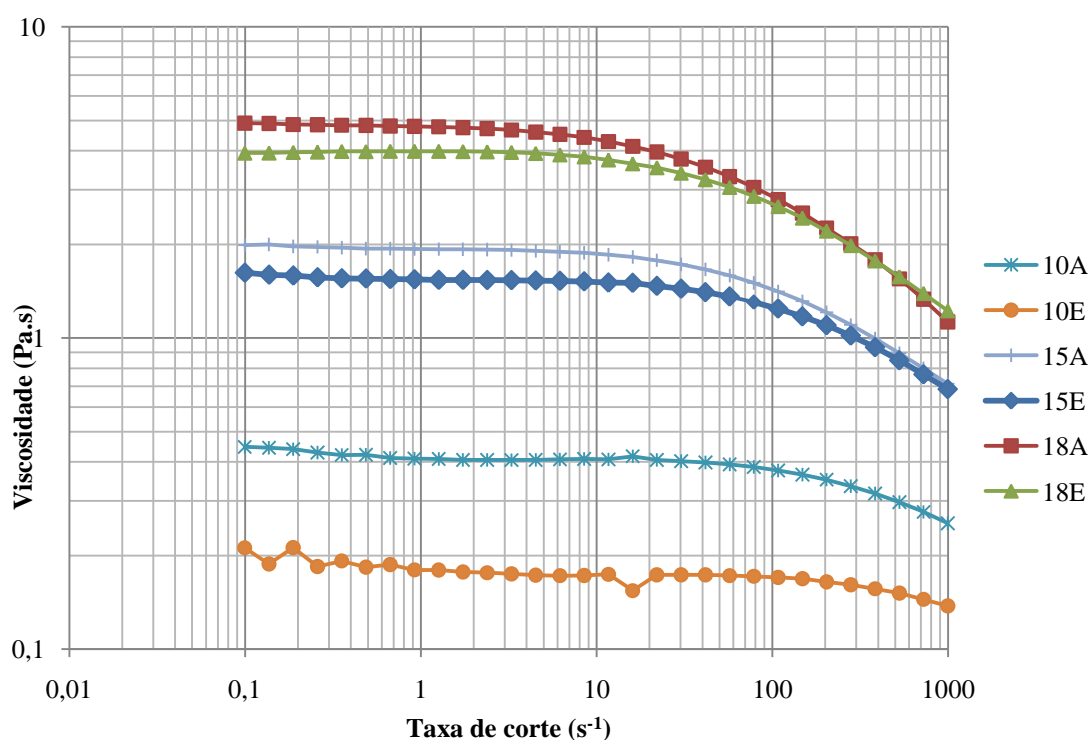


Figura 4.7 – Curva de fluxo para as diversas concentrações de polímero nas soluções poliméricas em que os solventes são etanol puro (A) e água pura (E).

Ao observar a figura 4.8 denota-se que as soluções em que o etanol puro (A) é solvente têm menor viscosidade do que as soluções em que o solvente são misturas binárias etanol-H₂O (B à D). Verifica-se igualmente, que a viscosidade das soluções em que o solvente é misturas binárias aumentou com o aumento da fracção molar de água (x_{H_2O}) (tabela 4.5), até a um valor máximo que foi alcançado para uma fracção molar de x_{H_2O} igual a 0,76 (soluções C ou seja 50%etOH/50%H₂O). A partir deste valor existe um declínio da viscosidade até à viscosidade da água pura em $x_{H_2O}=1$ (tabela 4.5).

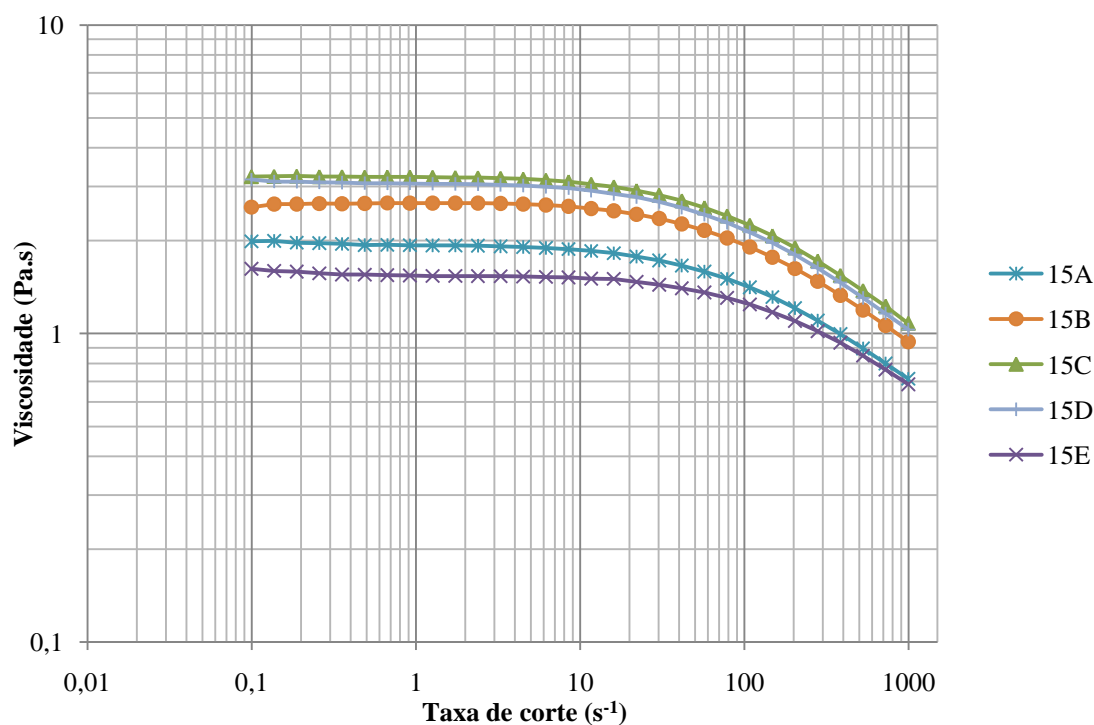


Figura 4.8 – Curva de fluxo para soluções com 15% de PVP nos diversos solventes.

Song e colaboradores estudaram estas misturas binárias e verificaram que estas induzem um desvio positivo na viscosidade em relação à dos solventes puros etanol e água tendo obtido uma viscosidade máxima para x_{H_2O} igual a 0,70. (Song, et al., 2008).

Tabela 4.5 – Fracções molares tendo em conta só os solventes utilizados.

Amostra	V_{etOH} (ml)	V_{H_2O} (ml)	n_{etOH}	n_{H_2O}	x_{etOH} ⁶	x_{H_2O} ⁷
15A	100	0	1,70	0	1	0
15B	75	25	1,28	1,38	0,48	0,52
15C	50	50	0,85	2,75	0,24	0,76
15D	25	75	0,43	4,13	0,09	0,91
15E	0	100	0	5,50	0	1

Como é bem sabido, as interações hidrofóbicas são atracções fortes entre moléculas apolares, em água estas fazem com que surjam rearranjos das ligações de hidrogénio (das

$$^6 x_{etOH} = \frac{n_{etOH}}{n_{etOH} + n_{H_2O}}$$

$$^7 x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{etOH} + n_{H_2O}}$$

moléculas apolares) em sobreposição com zonas de solvatação. No caso das misturas binárias, as cadeias de hidrocarbonetos nas moléculas do álcool são de espécies hidrofóbicas, que se associam formando micelas nestas misturas. Estas micelas apresentam cabeças polares das moléculas do álcool rodeado por moléculas de água, formando um “cluster” constituído por micelas e camadas de água. Claramente, o tamanho das micelas depende da fracção molar de água nas misturas. Estas fazem com que a viscosidade apresente um desvio positivo após a mistura de água com álcoois. Em redor da superfície das micelas, as moléculas de água tendem a orientar-se em direcção às camadas de hidratação. A estrutura molecular da água nas camadas de hidratação é significativamente diferente do volume de “água livre”, levando a água em camadas de hidratação a ter densidade e viscosidade muito maior (Song, et al., 2008). Este efeito é igualmente observado para as soluções poliméricas de 10% e 18%.

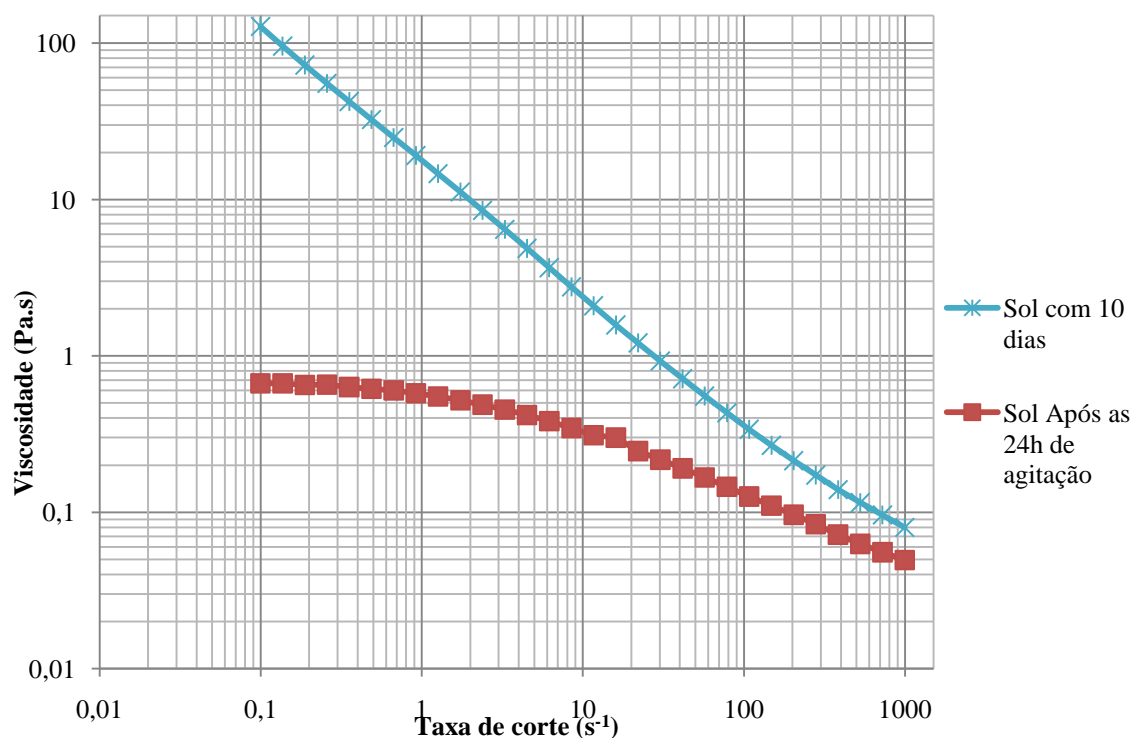


Figura 4.9 – Curva de fluxo para o sol após as 24h de agitação e 10 dias de repouso.

Na figura 4.9, encontra-se o gráfico que traduz a variação da viscosidade do sol, com o método de preparação. Apresentam-se, a título de exemplo, o sol usado na preparação das soluções precursoras de electrofiação (sol após 24h de agitação) e o sol com 10 dias. É

evidente a elevada viscosidade do sol deixado em repouso durante 10 dias e que impossibilitou o seu uso na preparação das soluções precursoras de electrofiação. De igual forma, a partir do sol deixado em repouso 24h não foi possível preparar soluções para a electrofiação. Em ambos os casos se verifica um comportamento reofluidificante⁸ do sol. Este comportamento deve-se, provavelmente, à quebra dos agregados referidos anteriormente.

O sol preparado sob refluxo foi excluído deste estudo pelo facto de formar precipitados.

4.1.4.2. Soluções finais

A figura 4.10 mostra as curvas de fluxo para as soluções finais.

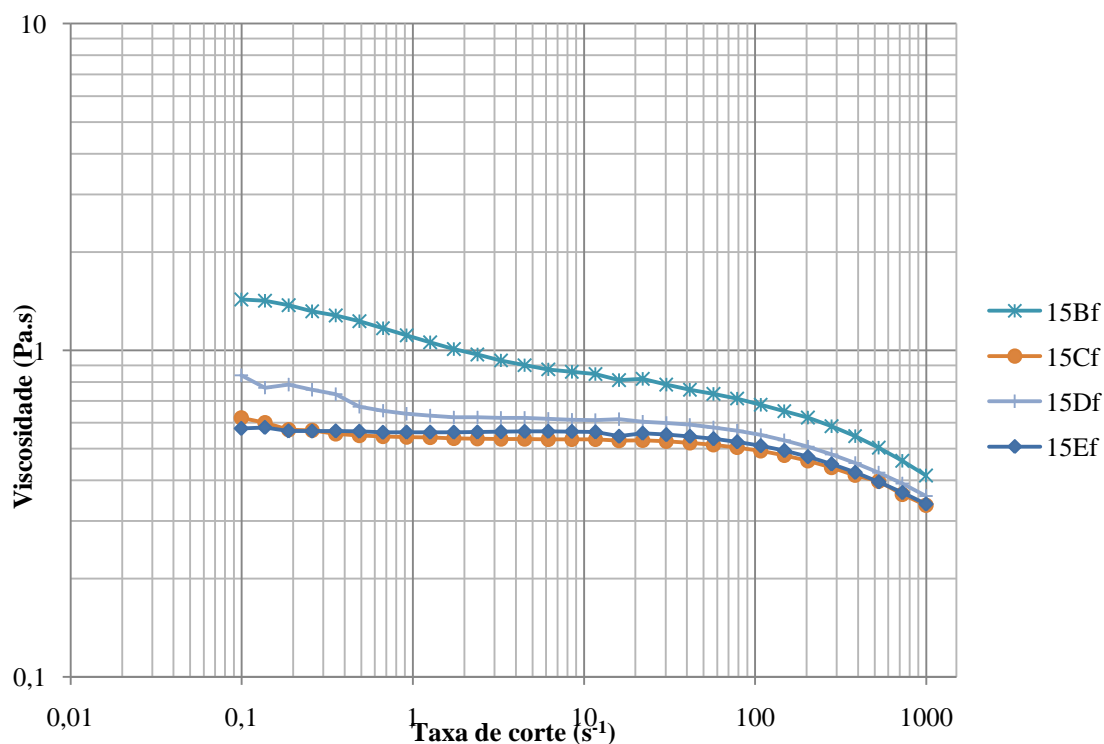


Figura 4.10 – Curva de fluxo para a mistura das soluções poliméricas (nos diversos solventes) e sol, ou seja soluções finais de 15%.

A figura 4.10 evidencia que o efeito observado para as soluções poliméricas, em que as misturas binárias têm viscosidade superior aos solventes puros, desaparece. Assim, as

⁸ Diminuição da viscosidade com a taxa de corte.

soluções finais com maior quantidade de etanol apresentam uma viscosidade maior, provavelmente, porque o sol comporta restos de etanol (solvente do processo) e quando adicionado às soluções poliméricas ir aumentar o etanol final. O resultado deste aumento, aproxima as viscosidades destas soluções e evita a formação de micelas. As soluções finais de 15% são representativas e por isso, os efeitos observados nestas também se observam nas soluções finais de 10% e 18%.

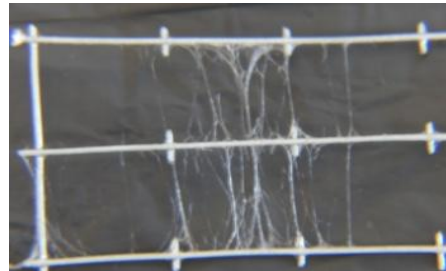
De notar que as soluções precursoras do electrospinning preparadas só com etanol precipitam (ver tabelas 4.2 a 4.4), pelo que o seu estudo reológico não foi realizado.

4.2. Caracterização das fibras de HAp

4.2.1. Parâmetros de processo de electrofiação

As soluções finais de 10% de PVP, apresentam-se inadequadas para a electrofiação (tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Parâmetros estudados na electrofiação de soluções finais de 10% de PVP.

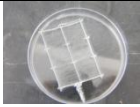


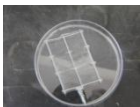
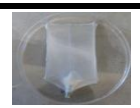


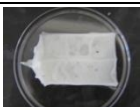








Amostra	Parâmetros de electrofiação	
10Af	Solução precipita	
10Bf	Independentemente das condições de electrofiação as soluções fazem fibras que se fundem, portanto sem utilidade.	
10Cf		
10Df		
10Ef		

Estas soluções apresentam tensões superficiais baixas, portanto não se trata de um caso em que as forças eléctricas não conseguem superar a tensão superficial. Restam duas hipóteses, ou a viscosidade é demasiado baixa (concentração do polímero baixa) e a fibra parte antes de chegar ao colector, ou a condutividade das soluções está a interferir com a electrofiação, visto que estas soluções apresentam condutividades elevadas. Em soluções muito condutoras o

jacto será submetido a uma maior tensão, na presença de um campo eléctrico originam-se fibras com diâmetros muito dispersos e disforme (como é o caso), ou impossibilita a formação da própria fibra. As fibras também apresentam fusão o que indica que o solvente não evaporou na viagem até ao alvo.

As fibras produzidas a partir de soluções finais de 15% e 18% de PVP foram electrofiadas de acordo com as condições da tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros estudados na electrofiação de soluções finais de 15% e 18% de PVP.

Amostra	Parâmetros de electrofiação			Amostra	Parâmetros de electrofiação		
15Af	Solução precipita			18Af	Solução precipita		
15Bf	15Bf1	V=12kV $\Phi=0,03\text{mL/h}$		18Bf	18Bf1	V=15kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$	
	15Bf2	V=15kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$			18Bf2	V=15kV $\Phi=0,15\text{ml/h}$	
15Cf	15Cf1	V=10kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$		18Cf	18Cf1	V=15kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$	
	15Cf2	V=12kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$			18Cf2	V=18kV $\Phi=0,1\text{ml/h}$	
15Df	15Df1	V=17kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$		18Df	18Df1	V=17kV $\Phi=0,1\text{ml/h}$	
	15Df2	V=20kV $\Phi=0,15\text{ml/h}$			18Df2	V=17kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$	
15Ef	15Ef1	V=15kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$		18Ef	18Ef1	V=15kV $\Phi=0,05\text{ml/h}$	
	15Ef2	V=20kV $\Phi=0,10\text{ml/h}$			18Ef2	V=15kV $\Phi=0,10\text{ml/h}$	

4.2.2. Análise morfológica das fibras

A análise morfológica das fibras foi efectuada a partir das imagens de MEV das diferentes membranas produzidas, antes e após a sinterização.

A análise morfológica das fibras permite verificar:

- a diferença entre membranas com fibras de polímero+sol e membranas após a sinterização;
- como as condições de electrofiação afectam as membranas sinterizadas;
- a uniformidade das membranas sinterizadas;
- o efeito da concentração inicial de polímero;
- de que modo o solvente das soluções poliméricas influencia a produção de fibras.

Conforme se verifica, pela observação das figuras 4.11 a) e b), as fibras sinterizadas são mais uniformes e apresentam menores diâmetros, o que se deve ao facto de o polímero ser eliminado durante a sinterização das membranas. Assim, provavelmente as fibras possuem um núcleo de HAp e são envoltas pelo polímero PVP.

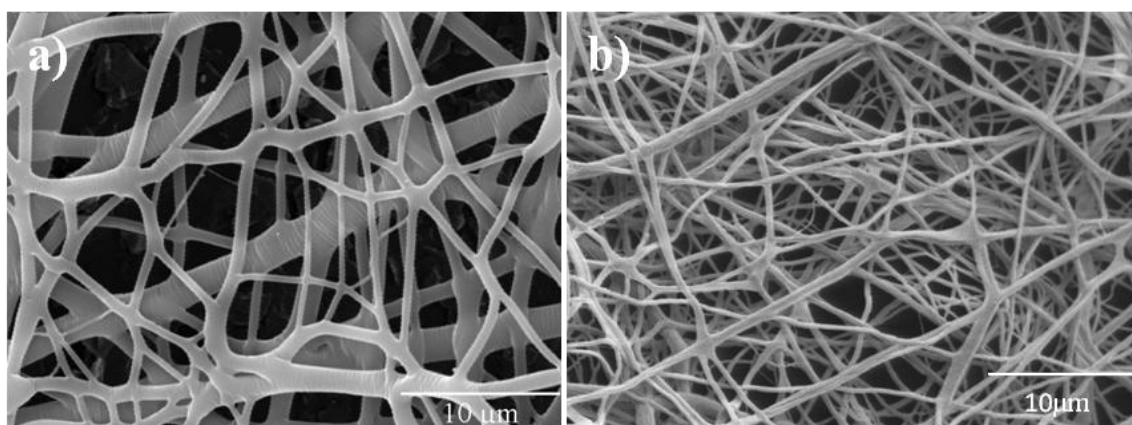


Figura 4.11 – Imagens de MEV de fibras de uma membrana obtida a partir de uma solução final de 15Df1: a) antes e b) após sinterização (tabela 3.1).

A figura 4.12 pretende-se ilustrar o efeito da variação do caudal na morfologia das fibras produzidas. As fibras apresentadas na figura 4.12 a) foram produzidas a um caudal de 0,1 ml/h, enquanto as da figura 4.12 b) foram obtidas com um caudal de 0,05 ml/h. Morfologicamente, as duas membranas não apresentam grandes diferenças.

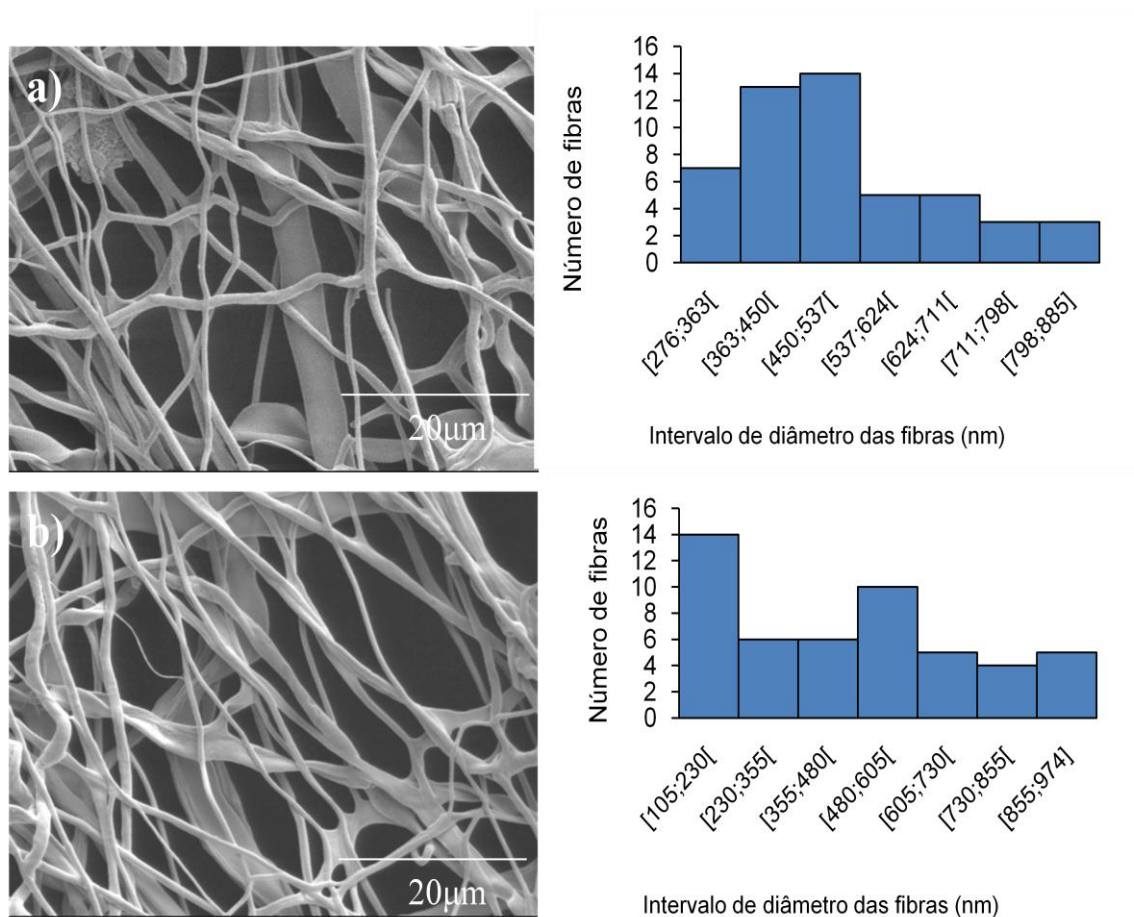


Figura 4.12 – Imagens de MEV de membranas sinterizadas, obtidas por electrofiação de: a) uma solução final de 18Df1 (tabela 4.1), b) uma solução final de 18Df2 (tabela 4.1). Ao lado das imagens apresentam-se a distribuições de diâmetros das fibras correspondentes.

Verificou-se que com o aumento do caudal (figura 4.12 a)) o diâmetro médio das fibras é maior. Tal deve-se ao facto que para caudais maiores, mantendo as outras variáveis, existe mais solução disponível à saída da agulha, produzir-se-á um jacto de maior diâmetro. A repulsão electrostática que tem de estirar o jacto não é tão eficaz, porque as forças viscoelásticas que tem de vencer também são mais intensas, consequentemente, as fibras colectadas terão igualmente maior diâmetro.

Zona 1		Zona 3
	Zona 2	

Figura 4.13 – Identificação das zonas correspondentes às amostras analisadas na figura 4.14.

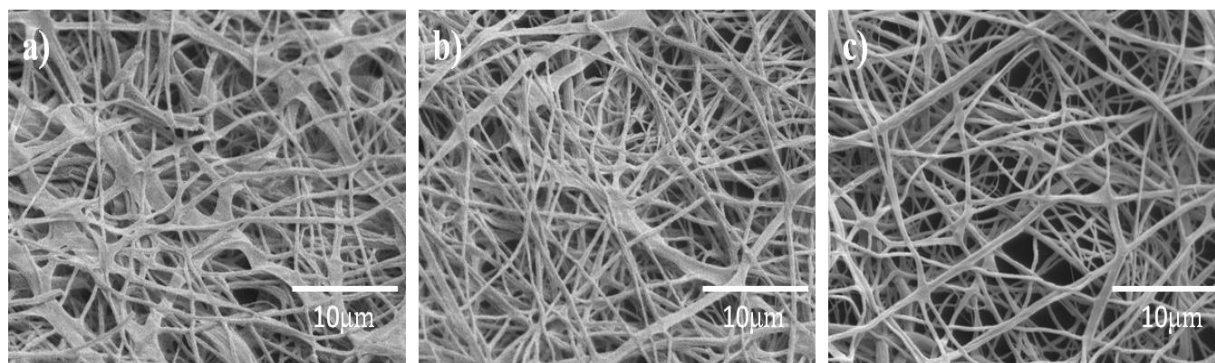


Figura 4.14 – Imagens de MEV de diferentes zonas de uma membrana obtida por electrofiação da solução 15DF1 e após sinterização: a) zona1, b) zona 2, c) zona 3.

Também foi verificado se as membranas sinterizadas eram uniformes. Nas imagens a), b) e c) da figura 4.14 retiradas de três zonas diferentes desta membrana (verificado no esquema da figura 4.13), verifica-se que independentemente da zona escolhida as fibras apresentam um aspecto muito semelhante, o que nos indica uma relativa uniformidade ao longo das membranas sinterizadas. Este facto foi constatado para todas as membranas produzidas ao longo deste trabalho.

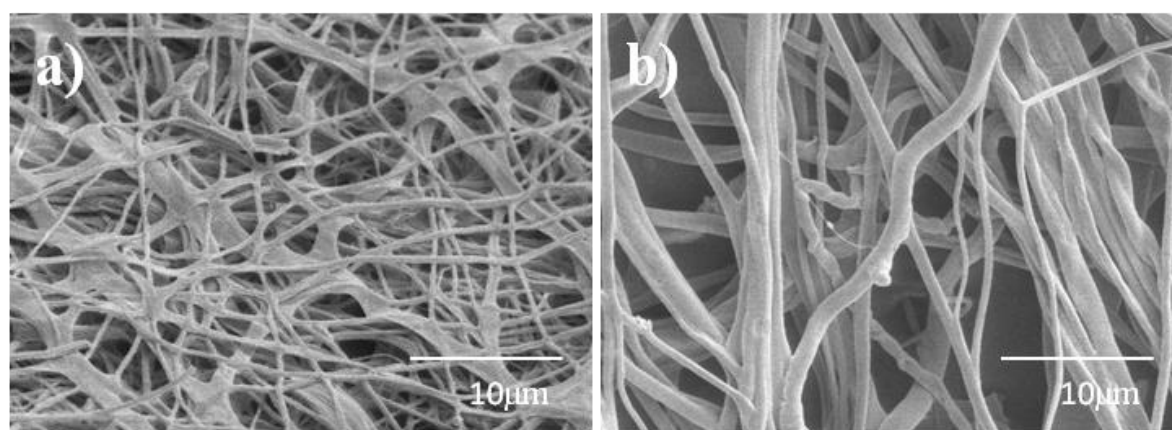


Figura 4.15 – Imagens de MEV de membranas obtidas por electrofiação: a) de uma solução final de 15Df1 (tabela 3.1), b) de uma solução final de 18Df2 (tabela 3.1) e após sinterização

O efeito da concentração de polímero (15 ou 18 %) na solução usada para electrofiação é ilustrado na figura 4.15. A imagem a) da figura 4.15 apresenta fibras que têm o aspecto de fita, mas com o aumento da concentração de polímero na solução inicial (imagem b)) observa-se que as fibras têm um aspecto mais cilíndrico. Este facto poderá estar relacionado com a viscosidade das soluções. Provavelmente a viscosidades mais baixas formam-se fibras que adquirem uma forma de fita. Uma viscosidade maior deverá promover a estabilização do cone de Taylor, permitindo a obtenção de fibras mais cilíndricas.

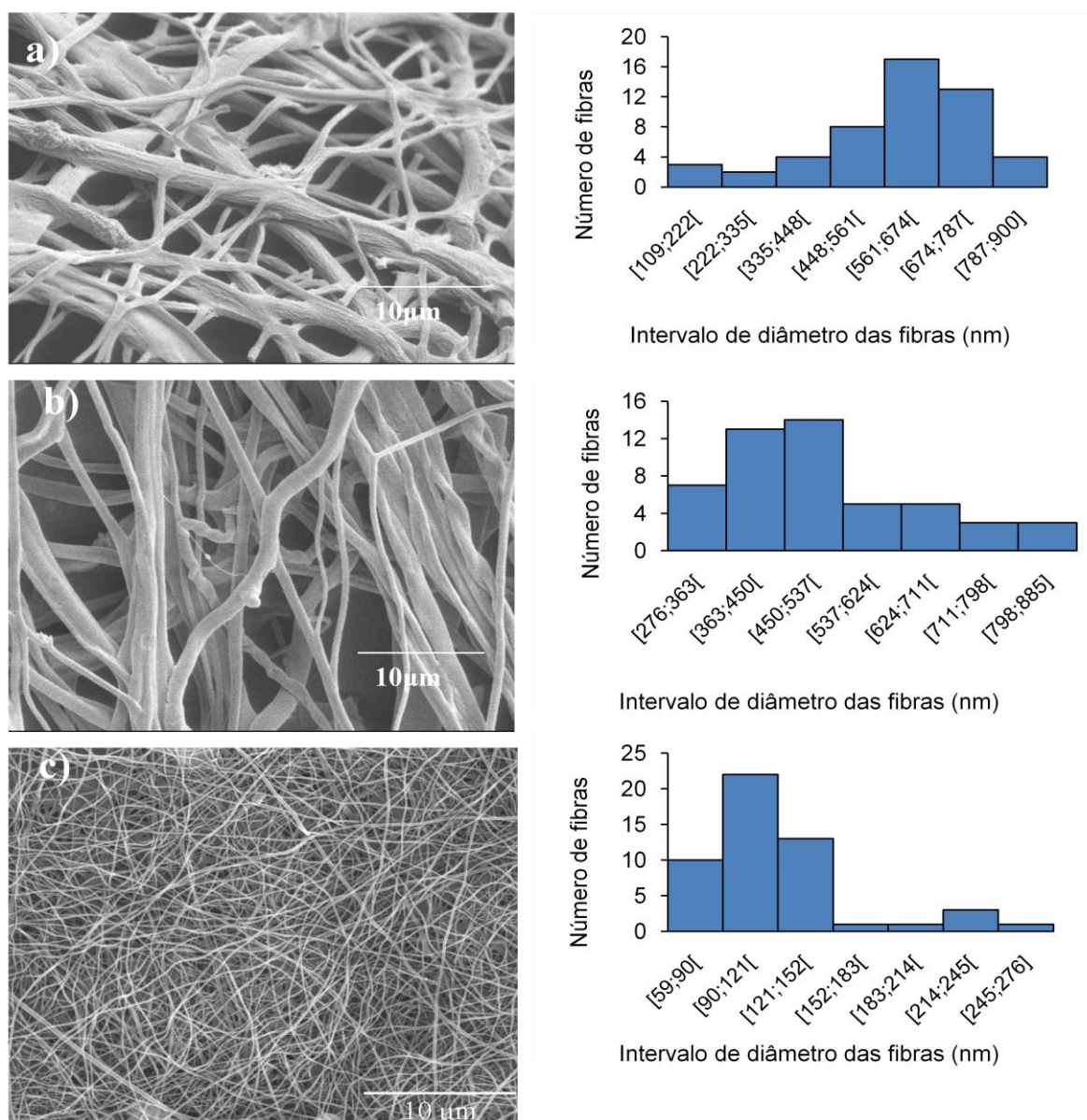


Figura 4.16 – Imagens de MEV de fibras de membranas obtidas por electrofiação: a) de uma solução final de 18Cf1, b) de uma solução final de 18Df1, c) de uma solução final de 18Ef1 e após sinterização.

As imagens da figura 4.16 pretendem ilustrar o efeito do solvente na morfologia das fibras. O solvente da solução polimérica determina, em parte, a distribuição de diâmetro das fibras obtidas (figura 4.16). Apresentam-se imagens de fibras produzidas a partir de soluções com 50 % (a), 75% (b) e 100 % de H₂O. A análise das figuras sugere uma maior uniformidade das fibras à medida que a quantidade de água na solução precursora aumenta. Verifica-se, também, que as fibras tendem a possuir diâmetros menores e menos dispersos.

Quando o solvente é só água (fig. 4.16 c) as fibras apresentam valores médios de diâmetros baixos na ordem dos 90 a 121 nm (figura 4.16 c)) e uma forma cilíndrica.

Da análise anterior constata-se que a produção de fibras perfeitas, por electrofiação, é conseguida através das soluções 18% de PVP em água (figura 4.17). Desta forma, foram estas as soluções escolhidas como precursoras da produção de fibras de HAp.

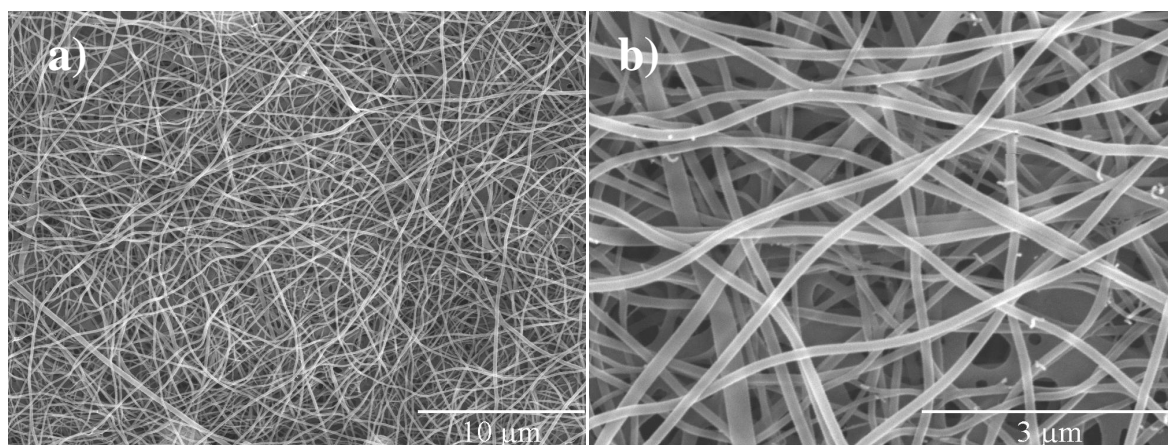


Figura 4.17 – Imagens de MEV de membranas obtidas por electrofiação de uma solução final de 18Ef1com: a) ampliação de 3000x e b) ampliação de 15000x e após sinterização.

4.2.2.1. Análise química elementar das fibras de HAp

Foi efectuada a análise química elementar pela técnica de “EDS”, de forma a recolher alguma informação dos constituintes elementares das membranas sinterizadas.

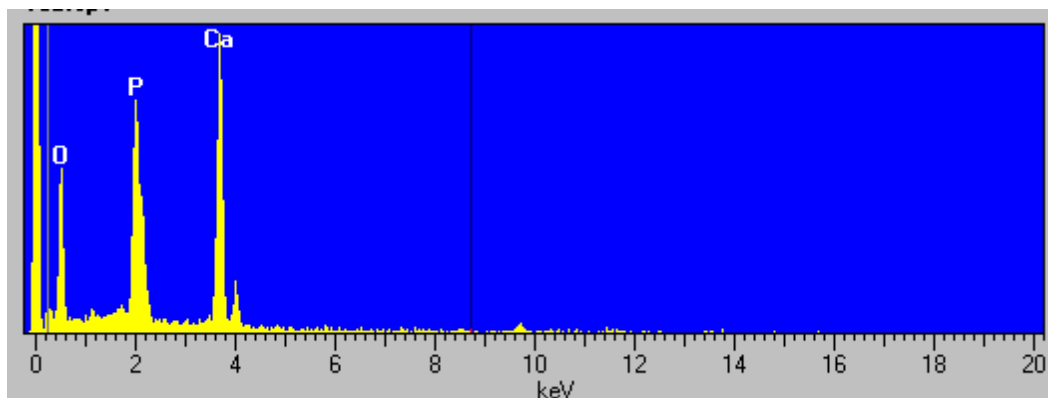


Figura 4.18 – Espectro de “EDS” das membranas sinterizadas.

Da análise química elementar efectuada às membranas sinterizadas (figura 4.18), verifica-se que estão presentes os elementos oxigénio, fósforo e cálcio – constituintes básicos da hidroxiapatite. Este é o primeiro indício de que realmente se produziram fibras de HAp, mas a confirmação só será dada pela análise de DRX e pela análise de FTIR.

4.2.3. Análise dos resultados de DRX

A figura 4.19 mostra os difractogramas correspondentes às fibras de membranas sinterizadas.

A figura 4.19 mostra que independentemente do solvente utilizado na preparação das soluções poliméricas, os difractogramas são iguais, ou seja, apresentam os mesmos picos, para a mesma temperatura. Esta observação é muito importante, pois é essencial confirmar se as membranas sinterizadas, com o aumento da água no solvente inicial e a altas temperaturas não originam sub-produtos (ex. CaO e β -TCP) e isso não se verificou.

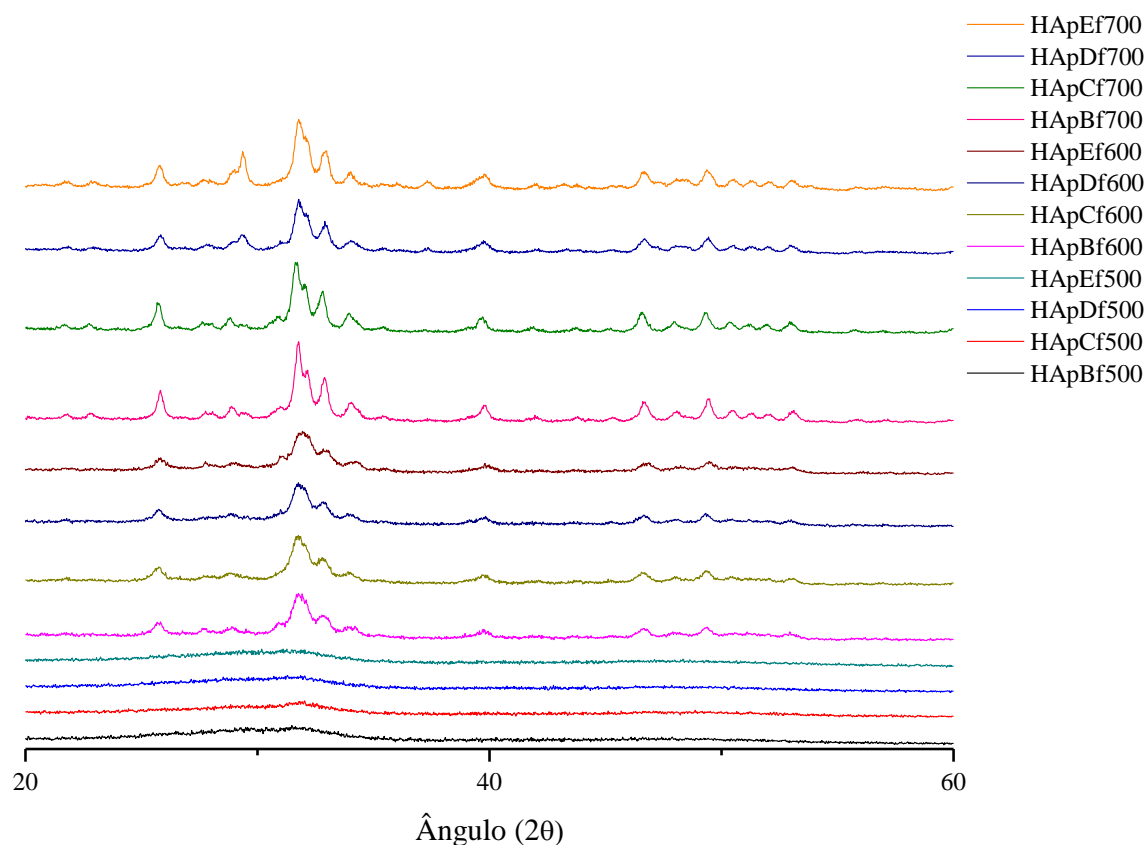


Figura 4.19 – Difractogramas obtidos para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C, variando o solvente inicial das soluções poliméricas precursoras. (As designações de B a E encontram-se na tabela 3.1)

Os sub-produtos só apareceram para temperaturas de 600°C e 700°C e independentemente do solvente inicial. O facto de os difractogramas serem independentes do solvente inicial das soluções poliméricas mostra que a HAp é formada durante o processo de envelhecimento de 24h e independentemente da solução polimérica a que o sol é adicionado. Desta forma, mostra-se que este processo proposto para a produção de fibras de HAp é por isso, simples, rápido e versátil (admite diferentes solventes).

Da análise da figura 4.20, observa-se que a 500°C aparece um pico largo a cerca de 30°, característico da HAp amorfa.

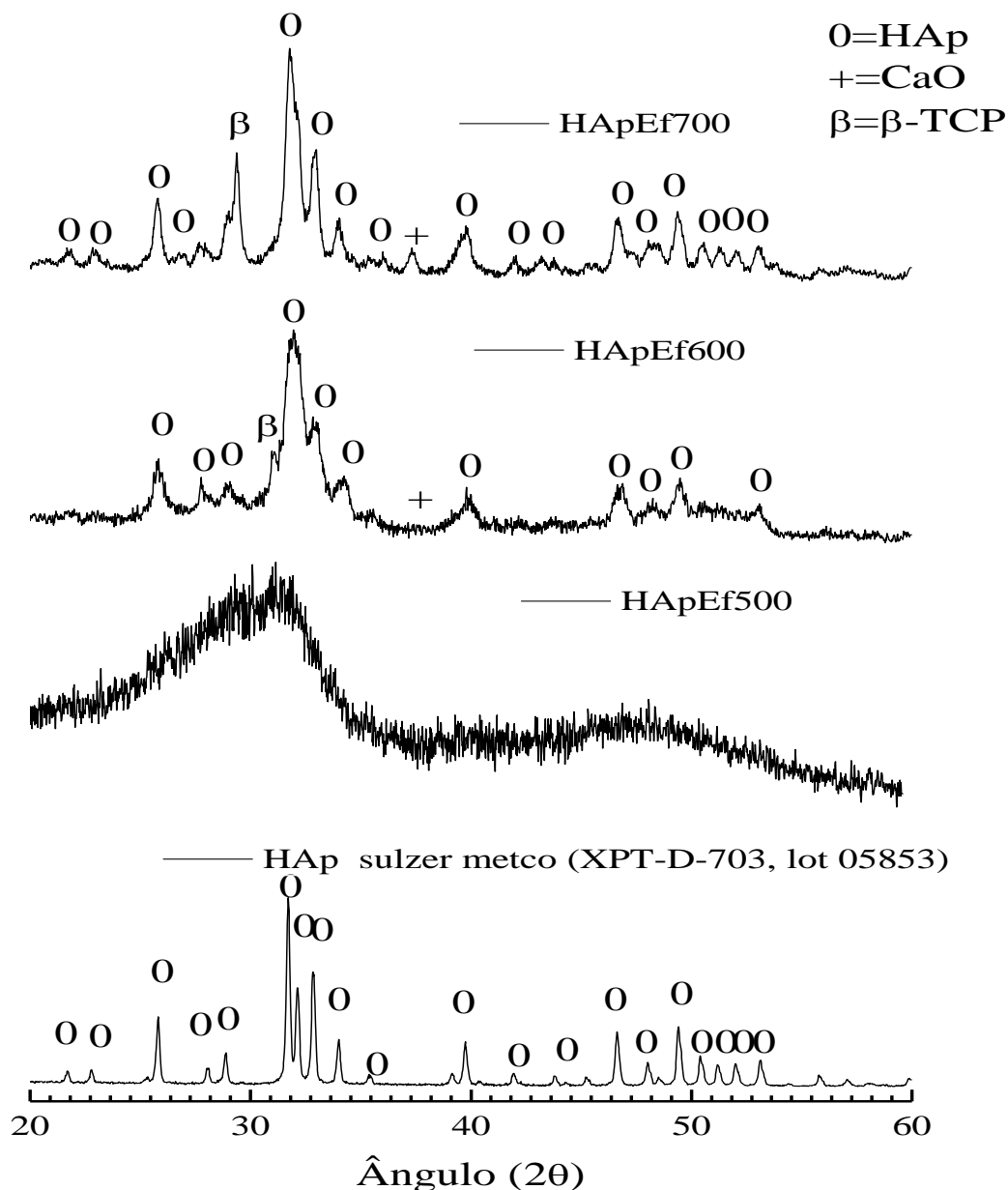
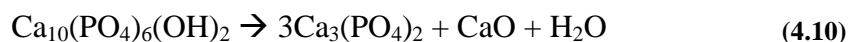


Figura 4.20 – Difractograma obtido para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C em comparação com uma amostra comercial, HAp sulzer metco (XPT-D-703, lot 05853). (As designações de B a E encontram-se na tabela 3.1)

A 600°C verifica-se que já aparece uma HAp cristalina com ligeira contaminação de CaO e β -TCP (a altas temperaturas e em presença de água a HAp tende a decompor-se nestes compostos, equação 4.10 (Feng, et al., 2005; Fathi, et al., 2007)). Por outro lado, a 700°C os picos contaminação por CaO e β -TCP são maiores e mais definidos, mas a essa temperatura a

crystalinidade da HAp também aumenta, pois aumentam a intensidades dos picos e existe estreitamento dos mesmos.



Na figura 4.20 pode ainda observar-se a comparação dos difractogramas da HAp elaborada neste trabalho e de uma amostra de HAp comercial. Verifica-se, essencialmente, que a HAp comercial possui picos mais estreitos e de maior intensidade. Com base nos difactogramas das amostras sinterizadas 600°C e 700°C foram calculados os tamanhos dos cristalitos de HAp (tabela 4.8), tendo-se verificado que este aumenta com a temperatura de sinterização.

Tabela 4.8 – Tamanho do cristalite em função da temperatura de sinterização.

T de sinterização (°C)	tc(nm)
600	8,97±0,42
700	12,03±0,75

Os tamanhos do cristalite obtidos encontram-se no intervalo entre 5 e 50 nm que é o descrito por Dai e colaboradores para esta técnica de sol-gel (Dai, et al., 2007). Feng e colaboradores e Fathi e colaboradores, estudaram o sistema sol-gel utilizado neste trabalho, mas para a produção de pós de HAp. Verificaram que com tempos de envelhecimento de 4h, 48, 72 h e com temperaturas de sinterização de 700 e 800 °C os resultados de DRX para todos os pós sintetizados são semelhantes. Então os autores sugerem que o tempo de envelhecimento tem menos efeito na formação de pós de HAp do que a temperatura de sinterização (Feng, et al., 2005; Fathi, et al., 2007). Este facto também contribuiu para a escolha de um tempo de envelhecimento de 24h.

4.2.4. Análise dos resultados de FTIR

A análise de FTIR, tem como objectivo fundamental identificar os grupos funcionais característicos, quer do polímero PVP, quer da HAp.

Tabela 4.9 – Modos de vibração FTIR identificados para o PVP (Sen, et al., 2005; Baia, et al., 2008).

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
2950	<i>Stretching</i> CH e CH_2
2920	
2875	
1680	Ligação C=O da amida (banda de amida I)
1490	CH deformação de CH_2 dos grupos cíclico
1460	
1420	
1370	
1282	C-N <i>stretching</i> (banda de amida III)
1267	
648	Banda da amida IV

Tabela 4.10 – Modos de vibração FTIR identificados para HAp (Weng, et al., 1998a; Weng, et al., 1999; Kim, et al., 2004; Fathia, et al., 2008; Rajabi-Zamani, et al., 2008)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	
450	PO ₄ ³⁻ – Deformação simétrica.	Reflexões indicam reordenamento dos poliedros de PO ₄ ³⁻ na estrutura do cristal. Esta tripla degeneração indica a presença de fase apatítica.
550, 570 e 600	PO ₄ ³⁻ – Deformação angular assimétrica.	
1000	PO ₄ ³⁻ – Deformação simétrica.	
1100	PO ₄ ³⁻ – Deformação assimétrica.	
1380	NO ₃ ⁻ – <i>Stretching</i> N-O do NO ₃ ⁻ .	
630 e 3570	OH ⁻ da HAp – Bandas características da estrutura apatítica, <i>stretching</i> de um grupo livre OH.	
870, 1430 e 1460	CO ₃ ²⁻ – Bandas que sugerem a carbonatação da HAp do tipo B.	
880, 1457 e 1550	CO ₃ ²⁻ – Bandas que sugerem a carbonatação da HAp do tipo A.	
3300 a 3800	OH ⁻ – Deformação simétrica do OH.	

Com a figura 4.21 pretende-se ilustrar as diferenças entre uma membrana de PVP, uma membrana de PVP+sol (membrana não sinterizada) e uma membrana de HAp sinterizada. O PVP apresenta as bandas características a 2950, 1656, 1459 e 1288 cm^{-1} , correspondente a C-H, C=O, C-H (grupos cíclicos) e C-N, respectivamente (ver tabela 4.9). A membrana de

PVP+sol apresenta quer os picos já mencionados para o PVP quer os picos típicos da HAp (alguns picos desta são camufladas pelos do PVP), por exemplo os fosfatos a 600 e 1000 cm^{-1} . Sabe-se que estes pertencem aos fosfatos pois nesta zona não existe nenhum pico característico do PVP. Outro pico que aparece na membrana de PVP+sol é o pico a 3800 cm^{-1} , característico da estrutura apatítica. Todos os outros picos são mascarados pelos picos do PVP.

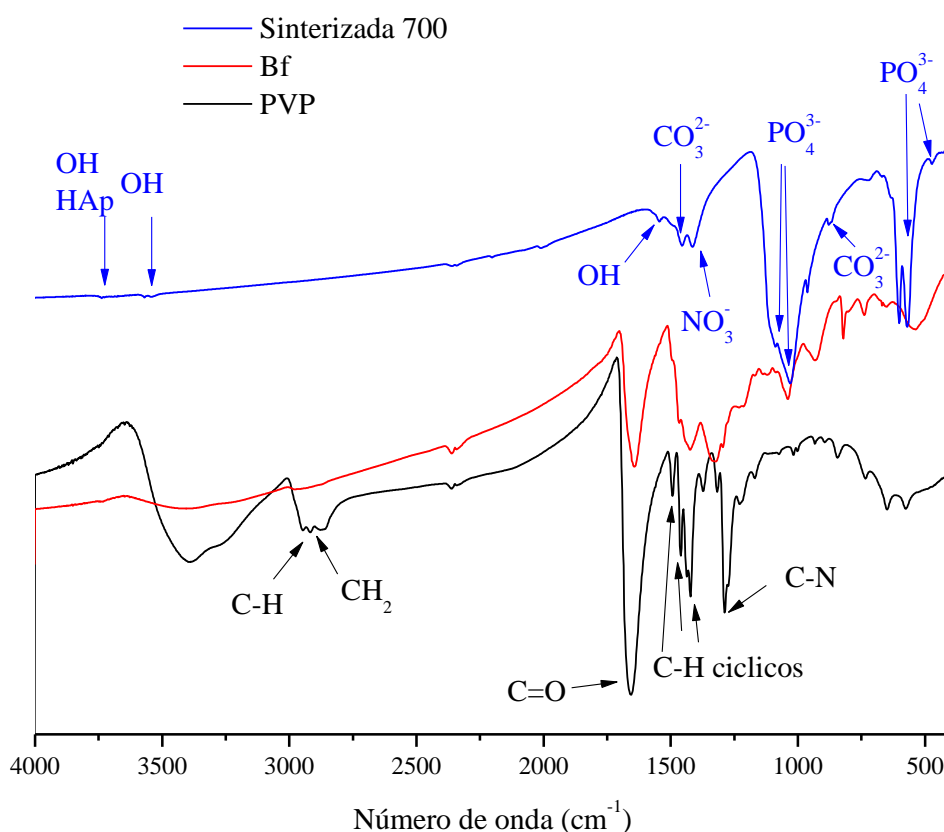


Figura 4.21 – Espectro de FTIR obtido para as fibras de PVP, HAp não sinterizada e HAp sinterizada a 700°C.

Os espectros de FTIR (figura 4.22 e tabela 4.10) apresentam, para a sinterização a 500°C, um pico fraco a 3000-3700 pertencente às ligações H-O-H. O pico amplo e intenso em 1390 cm^{-1} está relacionado com o NO_3^- que deveria ir enfraquecendo por sinterização a temperaturas mais elevadas. A banda larga 560 - 600 cm^{-1} está relacionada com a O-P-O, típica da estrutura apatítica. Com a sinterização a 600 e 700°C, os picos de absorção típicos de

HAp são intensificados. Como os picos a estas duas temperaturas de sinterização são muito semelhantes, far-se-á a identificação a partir do espectro obtido a 600°C.

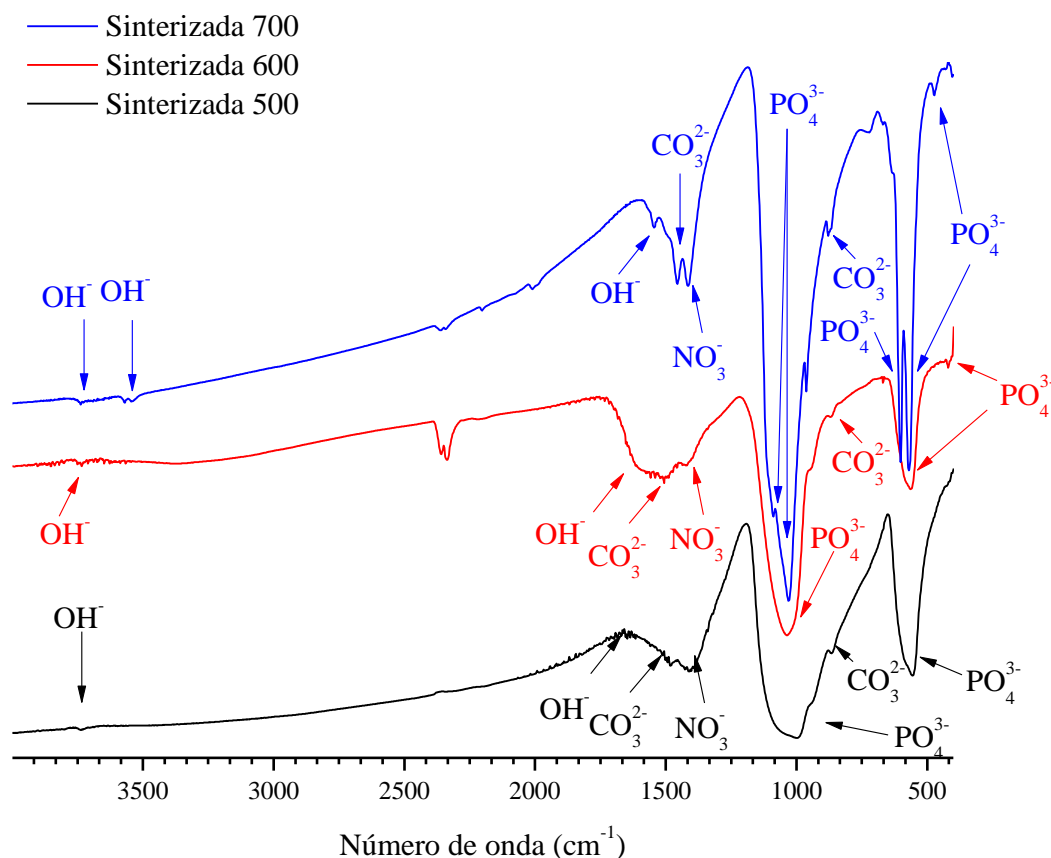


Figura 4.22 – Espectro de FTIR obtido para as fibras de HAp sinterizadas a 500°C, 600°C e 700°C.

A 600°C o espectro de FTIR apresenta todos os picos de absorção característicos da hidroxiapatite pura ou estequiométrica. A primeira indicação da formação de uma estrutura apatítica é sob a forma de banda ampla centrada a cerca de 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. As bandas a 960-965 cm⁻¹ e na 560-601 cm⁻¹ correspondem ao *stretching* simétrico dos iões PO₄³⁻. Como pico principal do grupo fosfato, o pico de vibração pode ser identificado na região entre 1100 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹, que é o pico mais intenso entre os modos de vibração do fosfato. As bandas entre 560 cm⁻¹ e 601 cm⁻¹ pertencem ao modo de vibração do grupo fosfato que ocupa dois sítios na rede cristalina (com 600 cm⁻¹ e 570 cm⁻¹).

O osso contém hidroxiapatite carbonatada com 4-6% de peso em carbonato, chamado *dahllite*. Um método comum de determinação do tipo de substituições carbonatadas é examinar as posições das bandas de carbonato observada em espectros de FTIR. No entanto, vários estudos resultaram em explicações contraditórias sobre bandas que correspondem ao tipo A, tipo B ou tipo misto AB substituição de carbonato. As substituições do tipo A ocorrem quando os grupos OH^- são substituídos pelos grupos carbonatos e as substituições do tipo B são caracterizadas por carbonatos que ocupam o lugar de grupos PO_4^{3-} .

As bandas características de iões de carbonato inorgânicos estão presentes nos espectros de FTIR de amostras de hidroxiapatite, que foram sinterizadas a 600°C . Os modos de vibração do CO_3^{2-} que podem ser observados nos espectros de FTIR sugerem que a apatite obtida é um tipo B, porque se apresentaram bandas de carbonato a $1462\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$ (duas bandas sobrepostas) e 870 cm^{-1} , o que está de acordo como a com esta substituição. Se aparecesse uma banda a 880 cm^{-1} indicaria o modo vibração do CO_3^{2-} ou HPO_4^{2-} . Este modo é atribuído ao carbonato, conforme indicado anteriormente por *Emerson e Fischer (1962)* e *Elliott et al. (1985)*, e sugere um tipo de substituição do carbonato do tipo A. Outra bandas correspondentes ao tipo A localizar-se-iam a 1550 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} (Fathia, et al., 2008). As bandas atribuídas aos modos de *stretching* de grupos OH^- na hidroxiapatite (3571 cm^{-1} , 630 cm^{-1}) podem ser claramente observada nos espectros.

5. Conclusões e Perspectivas Futuras

Os objectivos do trabalho previsto foram conseguidos, produziram-se fibras de HAp, tendo como base soluções que resultaram da mistura de uma solução polimérica e de um sol. O sol utilizado é obtido por um método simples, sem controlo de pH e com os precursores $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e P_2O_5 numa proporção molar $\text{Ca/P}=1,67$. Para a preparação deste sol concluiu-se que o período de envelhecimento de 24h sob agitação era o mais favorável de forma a se verificar um bom compromisso entre a viscosidade do sol e a formação de HAp.

Da caracterização das soluções poliméricas verificou-se que, para a mesma concentração de polímero, o aumento da quantidade de água no solvente faz aumentar a condutividade. O aumento da concentração de polímero faz diminuir a condutividade das soluções. A tensão superficial é directamente proporcional à quantidade de água no solvente e assim chega-se a conclusão que as soluções 10E, 15E e 18E têm maior tensão superficial. A viscosidade das soluções é influenciada pela presença de micelas nas misturas água-etanol. Ao contrário do que acontece com a tensão superficial, a viscosidade não varia de forma linear com a quantidade de água presente nas soluções, o que se deve à presença destas micelas. O sol tem condutividade elevada e tensão superficial baixa e é ele que irá condicionar a condutividade as soluções finais. As soluções finais (solução polimérica+sol) têm condutividades superiores, quer às soluções poliméricas, quer ao sol. Conclui-se assim, que no processo sol-gel, aquando da mistura do sol com as soluções poliméricas, o excesso de nitrato de cálcio em contacto com os solventes dissocia-se completamente e faz aumentar a condutividade das soluções finais. A tensão superficial das soluções usadas neste trabalho parece ser adequada para a produção de fibras por electrofiação.

Após sinterização das membranas, produzidas por electrofiação das soluções preparadas, obtiveram-se nano e microfibras de HAp com diâmetros médios no intervalo de 90 nm a 800nm. A composição do sistema a ser submetido ao processo de electrofiação e o tratamento térmico afectam as características das fibras de HAp. Com o tratamento térmico as fibras de HAp apresentam-se mais uniformes e com uma distribuição de diâmetros mais estreita. O solvente usado na preparação das soluções para electrofiação tem influência na distribuição de tamanhos das fibras, enquanto que a concentração inicial do polímero desempenha um papel fundamental na morfologia da própria. Uma maior quantidade de água nas soluções permite a

formação de fibras com diâmetros menores e o aumento de concentração de polímero promove a formação de fibras mais cilíndricas.

O EDS comprova a existência dos elementos oxigénio, fósforo e cálcio – constituintes básicos da hidroxiapatite. Pela análise de DRX mostra-se que, independentemente do solvente utilizado na preparação das soluções poliméricas, existe formação de HAp. A rede cristalina de HAp é formada aos 600°C, com tamanho de cristalite de $8,97 \pm 0,42$ nm e aos e aos 700°C intensifica-se os picos de contaminação por CaO e β -TCP, mas a essa temperatura a cristalinidade da HAp também é maior e o tamanho de cristalite é $12,03 \pm 0,75$ nm.

A análise de FTIR, revela para uma membrana de PVP picos característicos a 2950, 1656, 1459 e 1288 cm^{-1} , correspondente a C-H, C=O, C-H (cíclicos) e C-N, respectivamente.

As membranas de HAp possuem bandas a $960\text{-}965 \text{ cm}^{-1}$ e na zona $560\text{-}601 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes a iões PO_4^{3-} . Pelo FTIR conclui-se também que as membranas de HAp são carbonatadas do tipo B, pelo aparecimento de bandas características de iões de carbonato inorgânicos ($1462\text{-}1415 \text{ cm}^{-1}$ e 870 cm^{-1}) nas amostras de hidroxiapatite sinterizadas a 600°C e 700°C .

As fibras de HAp produzidas são viáveis para o uso quer biotecnológico, por ex. em membranas de permuta iónica, quer para o uso biomédico, por ex. em matriz de crescimento de células ósseas nomeadamente, osteoblastos.

Como perspectivas futuras, seria interessante estudar mais em pormenor o sistema sol-gel composto pelo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e pelo P_2O_5 , mudando a proporção molar do Ca/P e o solvente do sistema. Quanto as soluções poliméricas o estudo também deveria ser alargado a outros solventes, diferentes de água e etanol e que facilitassem a electrofiação. Em relação ao polímero era interessante analisar outras concentrações e até outras formulações de polímero-solvente, bem como estudar outros polímeros. Tendo em vistas as aplicações, dever-se-ia continuar a caracterização das membranas, isto é: fazer-se estudos de cultura de osteoblastos e verificar-se a viabilidade para o uso biomédico; ou verificar-se o seu potencial para aplicação em membranas de permuta iónica.

6. Bibliografia

- Agarwal, Seema, Wendorff, Joachim e Greiner, Andreas. 2008.** Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*. 2008, Vol. 49, pp. 5603-5621.
- Alfaya, Antonio e Kubota, Lauro. 2002.** A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. *Química nova*. 2002, Vol. 25 (5), pp. 835-841.
- Alves, Annelise. 2008.** Obtenção de de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotolítica. 2008. Tese de mestrado, pp. 5-42.
- Andrade, Ângela e Domingues, Rosana. 2006.** Cerâmicas bioativas - estado da arte. *Química Nova*. 1, 2006, Vol. 29, pp. 100-104.
- Araujo, Tatiana e Santos-filho, João. 2008.** Hidroxiapatita pura e dopada com Cr³⁺: produção, propriedades e aplicações em biossensores. s.l.: Santos-Filho & T.S.Araujo, 2008.
- Baia, Jie; Lia, Yaoxian; Zhanga, Chaoqun; Lianga, Xiaofei; Yang, Qingbiao. 2008.** Preparing AgBr nanoparticles in poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 3, 2008, Vol. 329, pp. 165-168.
- Bezzi, G.; Celotti, G.; Landi, E.; Sopyan, I.; Tampieri, A. 2003.** A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, Vol. 78, pp. 816-824.
- Bigi, A., Boanini, E. e Rubini, K. 2004.** Hydroxyapatite gels and nanocrystals prepared through a sol-gel process. *Journal of solid state chemistry*. 177, 2004, pp. 3092-3098.
- Bishop, Aisha, Balázs, Csaba e Yang, Jason. 2006.** Biopolymer-hydroxyapatite composite coatings prepared by electrospinning. *Polymers for advanced technologies*. 17, 2006, pp. 902-906.

- Bogdanoviciene, Irma, Beganskiene, Aldona e Tõnsuaadu, Kaia. 2006.** Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing. *Materials research bulletin*. 2006, Vol. 41, pp. 1754-1762.
- Brendel, T., Engel, A. e Rossel, C. 1992.** Hydroxyapatite coatings by a polymeric route. *Journal of materials science: materials in medicine*. 1992, Vol. 3, pp. 175-179.
- Brinker, C. e Scherer, George. 1990.** Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. s.l. : Academic press, inc., 1990, pp. 1-30.
- Carter, C. e Norton, M. 2007.** Ceramic materials: science and engineering. s.l. : Springer, 2007, pp. 400-450.
- Dai, Xiaoshu e Shivkumar, Satya. 2007a.** Electrospinning of hydroxyapatite fibrous mats. *Materials letters*. 61, 2007, pp. 2735-2738.
- Dai, Xiaoshu e Shivkumar, Satya. 2008.** Hybrid analogs for the production of porous calcium phosphate scaffolds. *Material science and engineering C*. 2008, Vol. 28, pp. 336-340.
- Dai, Xiaoshu e Shivkumarw, Satya. 2007b.** Electrospinning of PVA-calcium phosphate sol precursors for the production of fibrous hydroxyapatite. *American ceramic society*. 90, 2007, Vol. 5, pp. 1412-1419.
- Dimitriev, Y., Ivanova, Y. e Iordanova, R. 2008.** History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 43, 2008, Vol. 2, pp. 181-192.
- Eshtiagh-Hosseini, Hossein, Housaindokht, Mohammad e Chahkandi, Mohammad. 2007.** Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 106, pp. 310-316.
- Fathi, M.H. e Hanifi, A. 2007.** Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method. *Materials letters*. 61, 2007, pp. 3978-3983.

- Fathia, M.H., Hanifia, A. e Mortazavi, V. 2008.** Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *Journal of materials processing technology*. 202, 2008, pp. 536-542.
- Feng, Wang; Mu-sen, Li; Yu-peng, Lu; Yong-xin, Qi. 2005.** A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. *Materials Letters* 59. 59, 2005, pp. 916-919.
- Guowei, Ding, Kamulegeya, Adriane e Chen, XingZai. 2007.** PVP magnetic nanospheres: Biocompatibility, in vitro and in vivo bleomycin release. *International Journal of Pharmaceutics*. 2007, Vol. 328, pp. 78-85.
- Haghi, A. K. e Akbari, M. 2007.** Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica status solidi (a)*. 2007, Vol. 204, pp. 1830-1834.
- Hawang, K. e Lim, Y. 1999.** Chemical and structural changes of hydroxyapatite films by using a sol–gel method. *Surface and Coatings Technology*. 1999, Vol. 115, pp. 172-175.
- He, Ji-Huan; Liu, Yong; Mo, Lu-Feng; Yu-Qin, Wan; Xu, Lan. 2008.** *Electrospun nanofibres and their applications*. s.l. : iSmithers, 2008. 978-1-84735-145-6.
- <http://www.surface-tension.de/>. 2006.** Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis. *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis*. [Online] 24 de Novembro de 2006. [Citação: 15 de Setembro de 2009.] <http://www.surface-tension.de/>.
- <http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm>. Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** [Online] [Citação: 28 de Setembro de 2009.] <http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm>.
- Jillavenkatesa, A. e Condrate, A. 1998.** Sol - gel processing of hydroxyapatite. *Journal of materials science*. 33, 1998, pp. 4111-4119.

- Jillavenkatesa, A., Hoelzer, D.T. e Condrate, R. A. 1999.** An electron microscopy study of the formation of hydroxyapatite through sol-gel processing. *Journal of materials science* . 1999, Vol. 34, pp. 4821-4830.
- Kim, Hae-Won e Kim, Hyoun-Ee. 2006a.** Nanofiber generation of hydroxyapatite and flour-hydroxyapatite bioceramics. *Journal of biomedical materials research part B: applied biomaterials*. 2006, Vol. 77B, pp. 323-328.
- Kim, Hae-Won, Lee, Hae-Hyoung e Knowles, J.C. 2006b.** Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapaite/poly(lactic acid) for bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2006, pp. 643-649.
- Kim, Hae-Won, Song, Ju-Ha e Kim, Hyoun-Ee. 2005.** Nanofibers generation of gelatin-hydroxyapatite biomimetics for guided tissue regeneration. *Advanced functional materials*. 15, 2005, pp. 1988-1994.
- Kim, Il-Seok e Kumta, Prashant. 2004.** Sol–gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder. *Materials science and engineering B*. 2004, Vol. 111, pp. 232-236.
- Kordas, G. e Trapalis, C. C. 1997.** Fourier transform and multi dimensional EPR spectroscopy for the characterization of sol-gel derived hydroxyapatite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* . 1997, Vol. 9, pp. 17-24.
- Kuriakosea, T., et al. 2004.** Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-basedsol–gel technique at low temperature. *Journal of crystal growth*. 2004, Vol. 263, pp. 517-523.
- Larson, Ronald. 1999.** *The structure and rheology or complex fluids*. s.l. : Oxford University press, 1999. pp. 232-400.
- Li, Dan e Xia, Younan. 2004.** Electrospinninf of nanofibers: reinventing the wheel? 2004, Vol. 16, pp. 1151-1170.

- Liu, Dean-Mo; Yang, Quanzu; Troczynska, Tom; Tseng, Wenjea. 2002.** Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite. *Biomaterials*. 2002, Vol. 23, pp. 1679-1687.
- Liu, Dean-Mo, Troczynski, T. e Wenjea, J. Tseng. 2001.** Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*. 2001, Vol. 22, pp. 1721-1730.
- Luong, Nguyen; Moon, Ik-Sang; Lee, Doo Sung; Lee, Young-Kwan; Nam, Jae-Do. 2008.** Surface modification of poly(L-lactide) electrospun fibers with nanocrystal hydroxyapatite for engineered scaffold applications. *Materials science and engineering C*. 2008, Vol. 28, pp. 1242-1249.
- Luz, Gisela. 2007.** Revestimentos de hidroxiapatite em titânio obtidos através da técnica de sol-gel. *Tese de Mestrado*. 2007. pp. 47-103.
- Park, Joon e Lakes, Roderic. 1992.** Biomaterials: An introduction. s.l. : Birkhäuser, 1992, pp. 120-130.
- Pierre, Alain. 1998.** *Introduction to sol-gel processing*. s.l. : Springer, 1998, pp. 1-10.
- Rajabi-Zamani, A.H., Behnamghader, A. e Kazemzadeh, A. 2008.** Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol-gel method. *Materials science and engineering C*. 2008, Vol. 28, pp. 1326-1329.
- Ramakrishna, Seeram, et al. 2005.** *An Introduction to electrospinning and nanofibers*. s.l. : World Scientific Publishing, 2005.
- Ramaseshan, Ramakrishnan, Sundarrajan, Subramanian e Jose, Rajan. 2007.** Review: Nanostructured ceramics by electrospinning. *Journal of applied physics*. 102, 2007, pp. 111101-11117.
- Ring, Terry. 1996.** *Fundamentals of ceramics powder processing and synthesis*. s.l. : Academic press, 1996. pp. 340-350.
- Santos, M. L.; Florentino, A. O.; Saeki, M. J.; Aparecida, A. H.; Fook, M. V. Lia; Guastaldi, A. C. 2005.** Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando

- precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. *Ecl. Quím.* 3, 2005, Vol. 30, pp. 29-35.
- Sen, Murat e Avci, Esra Nazan. 2005.** Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-k-carrageenan hydrogels and their use in wound dressing applications. I. Preliminary laboratory tests. *Journal of biomedical materials research part A.* 2005, Vol. 74A, pp. 187-196.
- Sheehan, David. 2009.** *Physical biomemistry: principles and applications.* s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 2009. 9780470856024/9780470856031.
- Shi, Dongluei. 2006.** Introduction to biomaterials. s.l. : Tsinghua university press, 2006, pp. 10-40.
- Sill, Travis e Recum, Horst. 2008.** Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials.* 2008, Vol. 29, pp. 1989-2006.
- Song, Shaoxian e Peng, Changsheng. 2008.** Viscosities of binary and ternary mixtures of water, alcohol, acetone, and hexane. *Journal of dispersion science and technolog.* 2008, Vol. 29, pp. 1367-1372.
- Song, Tunjing; Wen, Shulin; Li, Musen. 2008.** The investigation on preparation & physicochemical process of nanosized hydroxyapatite powder. *Materials Research Society Symposium Proceedings.* 2002, Vol. 724, pp. 135-140.
- Stanger, Jon e Turcker, Nick. 2005.** *Electrospinning.* 2005. Vol. 16.
- Teng, Shu-Hua; Lee, Eun-Jung; Wang, Peng; Kim, Hyoun-Ee. 2008.** Collagen/hydroxyapatite composite nanofibers by electrospinning. *Materials Letters.* 2008, Vol. 62, pp. 3055–3058.
- Tkalcec, E.; Sauer, M.; Nonninger, R.; Schmidt, H. 2001.** Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings. *Journal of materials science .* 2001, Vol. 36, pp. 5253-5263.
- Weng, W. e Baptista, J. L. 1997.** A new synthesis of hydroxyapatite. *Journal of the European Ceruntic Society.* 1997, Vol. 17, pp. 1151-1156.

- Weng, W. e Baptista, J. L. 1999.** Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Alloy by a Sol–Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, Vol. 82, pp. 27-32.
- Weng, W. e Baptista, J. L. 1998a.** Sol - gel derived porous hydroxyapatite coatings. *Journal of materials science: materials in medicine*. 1998, Vol. 9, pp. 159-163.
- Weng, Wenjian e Baptista, J.L. 1998b.** Alkoxide route for preparing hydroxyapatite and its coatings. *Biomaterials*. 19, 1998, pp. 125-131.
- Wright, John e Sommerdijk, Nico. 2001.** Sol-gel materials: chemistry and applications. s.l. : CRC Press, 2001, pp. 1-7.
- Wu, Yiquan; Hench, Larry; Du, Jing; Choy, Kwang-Leong; Guo, Jingkun. 2004.** Preparation of hydroxyapatite fibers by electrospinning technique. *Journal American Ceramic Society*. 87, 2004, Vol. 10, pp. 1998-1991.
- Xu, Xiuling; Chen, Xuesi; Liu, Aixue; Hong, Zhongkui; Jinh, Xiabin. 2007.** Electrospun poly(L-lactide)-grafted hydroxyapatite/poly(L-lactide) nanocomposite fibers. *European Polymer Journal*. 2007, Vol. 43, pp. 3187-3196.
- Zhang, Yanzhong; Reddy, Jayarama; El-Turki, Adel; Ramakrishna, Seeram; Su, Bo; Lim, Chwee Teck. 2008.** Electrospun biomimetic nanocomposite nanofibers of hydroxyapatite/chitosan for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2008, Vol. 29, pp. 4314–4322.